This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

A propos de ce livre

Ceci est une copie numérique d'un ouvrage conservé depuis des générations dans les rayonnages d'une bibliothèque avant d'être numérisé avec précaution par Google dans le cadre d'un projet visant à permettre aux internautes de découvrir l'ensemble du patrimoine littéraire mondial en ligne.

Ce livre étant relativement ancien, il n'est plus protégé par la loi sur les droits d'auteur et appartient à présent au domaine public. L'expression "appartenir au domaine public" signifie que le livre en question n'a jamais été soumis aux droits d'auteur ou que ses droits légaux sont arrivés à expiration. Les conditions requises pour qu'un livre tombe dans le domaine public peuvent varier d'un pays à l'autre. Les livres libres de droit sont autant de liens avec le passé. Ils sont les témoins de la richesse de notre histoire, de notre patrimoine culturel et de la connaissance humaine et sont trop souvent difficilement accessibles au public.

Les notes de bas de page et autres annotations en marge du texte présentes dans le volume original sont reprises dans ce fichier, comme un souvenir du long chemin parcouru par l'ouvrage depuis la maison d'édition en passant par la bibliothèque pour finalement se retrouver entre vos mains.

Consignes d'utilisation

Google est fier de travailler en partenariat avec des bibliothèques à la numérisation des ouvrages appartenant au domaine public et de les rendre ainsi accessibles à tous. Ces livres sont en effet la propriété de tous et de toutes et nous sommes tout simplement les gardiens de ce patrimoine. Il s'agit toutefois d'un projet coûteux. Par conséquent et en vue de poursuivre la diffusion de ces ressources inépuisables, nous avons pris les dispositions nécessaires afin de prévenir les éventuels abus auxquels pourraient se livrer des sites marchands tiers, notamment en instaurant des contraintes techniques relatives aux requêtes automatisées.

Nous vous demandons également de:

+ *Ne pas utiliser les fichiers à des fins commerciales* Nous avons conçu le programme Google Recherche de Livres à l'usage des particuliers. Nous vous demandons donc d'utiliser uniquement ces fichiers à des fins personnelles. Ils ne sauraient en effet être employés dans un quelconque but commercial.

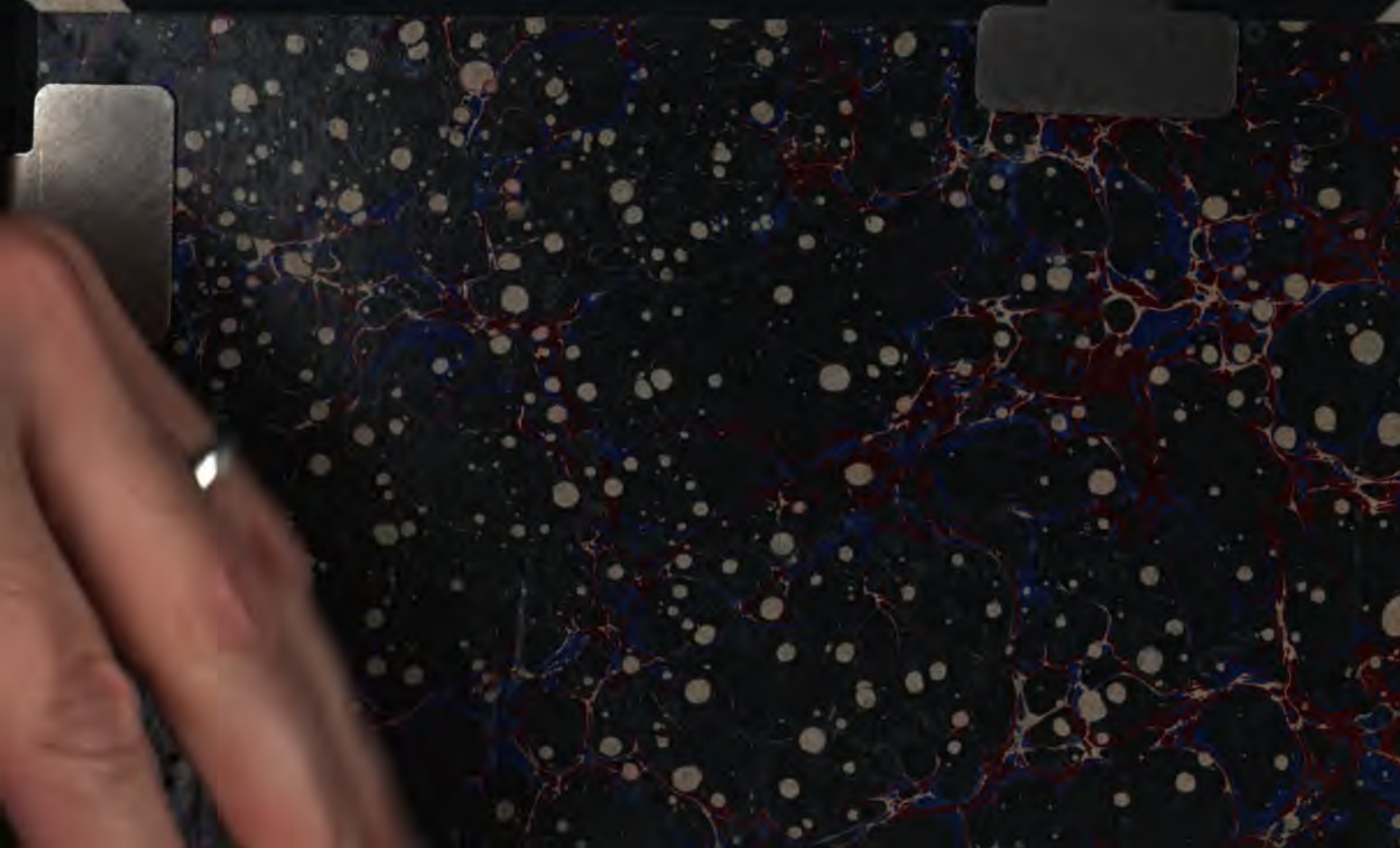
+ *Ne pas procéder à des requêtes automatisées* N'envoyez aucune requête automatisée quelle qu'elle soit au système Google. Si vous effectuez des recherches concernant les logiciels de traduction, la reconnaissance optique de caractères ou tout autre domaine nécessitant de disposer d'importantes quantités de texte, n'hésitez pas à nous contacter. Nous encourageons pour la réalisation de ce type de travaux l'utilisation des ouvrages et documents appartenant au domaine public et serions heureux de vous être utile.

+ *Ne pas supprimer l'attribution* Le filigrane Google contenu dans chaque fichier est indispensable pour informer les internautes de notre projet et leur permettre d'accéder à davantage de documents par l'intermédiaire du Programme Google Recherche de Livres. Ne le supprimez en aucun cas.

+ *Rester dans la légalité* Quelle que soit l'utilisation que vous comptez faire des fichiers, n'oubliez pas qu'il est de votre responsabilité de veiller à respecter la loi. Si un ouvrage appartient au domaine public américain, n'en déduisez pas pour autant qu'il en va de même dans les autres pays. La durée légale des droits d'auteur d'un livre varie d'un pays à l'autre. Nous ne sommes donc pas en mesure de répertorier les ouvrages dont l'utilisation est autorisée et ceux dont elle ne l'est pas. Ne croyez pas que le simple fait d'afficher un livre sur Google Recherche de Livres signifie que celui-ci peut être utilisé de quelque façon que ce soit dans le monde entier. La condamnation à laquelle vous vous exposeriez en cas de violation des droits d'auteur peut être sévère.

À propos du service Google Recherche de Livres

En favorisant la recherche et l'accès à un nombre croissant de livres disponibles dans de nombreuses langues, dont le français, Google souhaite contribuer à promouvoir la diversité culturelle grâce à Google Recherche de Livres. En effet, le Programme Google Recherche de Livres permet aux internautes de découvrir le patrimoine littéraire mondial, tout en aidant les auteurs et les éditeurs à élargir leur public. Vous pouvez effectuer des recherches en ligne dans le texte intégral de cet ouvrage à l'adresse `http://books.google.com`



540.6
P232

5 Janvier 1904 3e série, t. XXXI-XXXII, n° 1

12737

BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

COMPRENANT

LE PROCÈS-VERBAL DES SÉANCES, LES MÉMOIRES

PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ

L'ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

PUBLIÉS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER

LA REVUE DES BREVETS, ETC.

COMMISSION D'IMPRESSION :

MM. G. ANDRÉ, V. AUGER, A. BÉHAL, G. BERTRAND, A. GAUTIER, M. HANRIOT, H. MOISSAN.

RÉDACTEURS :

MM. P. ADAM, V. AUGER, BLAISE, L. BOURGEOIS, L. BOUVEAULT, BURCKER, COPAUX, A. CORVISY, M. DELACRE, DESGREZ, J. DUPONT, FERNBACH, FREUNDLER, HÉBERT, LAMBLING, LESPIEAU, MARQUIS, F. REVERDIN, TH. SCHNEIDER, SIMON, VALEUR, VÈZES, WAHL, ED. WILLM.

Secrétaire de la rédaction : M. BÉHAL.

Ce numéro contient :

Procès-verbaux et Mémoires..... Tome XXXI, p 1 à 64

Analyse des Travaux étrangers..... Tome XXXII, p. 1 à 96

Le *Bulletin* paraît en deux parties : **Mémoires — Travaux étrangers**, destinées à être, en fin d'année, classées et reliées séparément. Il est servi gratuitement à tous les membres de la Société.

Les personnes étrangères à la Société peuvent s'abonner aux prix suivants :

UN AN : Paris, 30 fr. — Départements, 32 fr. — Union postale, 33 fr.

Périodicité bi-mensuelle (5 et 20 de chaque mois).

Les abonnements peuvent être pris aux bureaux de la Société, 8, rue Favart.

PARIS

MASSON ET Cie, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, Boulevard Saint-Germain (6e)

1904

Un chimiste diplômé de l'Ecole de Bordeaux demande une place dans l'industrie.

Un ancien directeur d'usine de fabrication de corps gras demande une place en France ou à l'étranger.

Un chimiste diplômé de l'Ecole de Mulhouse, connaissant l'allemand, demande une place dans l'industrie, plus spécialement teinture, impression ou produits chimiq

Un chimiste, docteur ès sciences, connaissant l'allemand, le français et passablem d'anglais, ayant pratiqué dans l'industrie, demande une place en France ou à l'étra

S'adresser au Secrétariat.

GRANDS PRIX

PARIS 1889 & 1900

DE LAIRE & C

92, Rue Saint-Charles, PARIS

PRODUITS DE CHIMIE ORGANIQUE

USINES

92, Rue Saint-Charles et Quai des Moulineaux, 4

(PARIS) — (ISSY)

INSTRUMENTS DE PRÉCISION EN VER

CONSTRUCTEUR

G. BERLEMONT, 11, rue Cujas — Paris.

Chargé des Cours du Travail du Verre à l'École de Physique et de Chimie et à la Faculté des Sciences de Paris.

INSTALLATION TECHNIQUE DE LABORATOIRES SCIENTIFIQUES ET IND

VERRERIE, TERRE, GRÈS, PORCELAINE, CHAUFFAGE.

SOMMAIRE DU N° 1

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Pages.

Bourgoin (A.). Action de l'ammoniaque en présence sur quelques sulfo-antimoniates. 10

Bourgoin (P.). Sur quelques combinaisons des hydrosulfates ammoniques d'hydrogènes dans le [illegible] 11

Bourgoin (P.). Recherches expérimentales sur certains phénomènes moléculaires. Action de [illegible] 30

Bourgoin (P.). Synthèse des combinaisons organo-antimoniques mixtes. Synthèse de phénols. 31

Bourgoin et Le Royer. Action des bases secondaires sur les carbonates phénoliques. 40

Bourgoin et Le Royer. Sur les ortho de la quinoléine. 41

Chapoteaut (A.). A propos de l'argon (réplique). 8

Chapoteaut (A.). Explication et perfection de l'appareil employé pour [illegible] 41

Chapoteaut (Alex.). Modifications au procédé de dosage de l'acide sulfurique par la méthode [illegible] 4

Chapoteaut (Alex.). Sur un nouveau procédé de dosage volumétrique de l'acide sulfurique. 4

Chapoteaut (P.). Recherches sur la formation des sulfures. Réduction des sulfo-oxydes [illegible] 30

Chapoteaut (P.) et D. Berthelot. Recherches comparatives sur les pouvoirs de pénétration des [illegible] 42

Klein (Isidore). Action des dérivés organo-magnésiens sur l'acétal et ses homologues. 44

Klein (Isidore). Action des dérivés organo-magnésiens sur l'acétal et ses homologues. 10

Tissier (Paul). Sur quelques combinaisons du bismuth avec les acides organiques. 32

EXTRAITS DES MÉMOIRES FRANÇAIS.

Barbier (A.). De l'action de l'acide carbonique sous pression sur les phosphates métalliques. 51

Bourgoin (P.) et P. Kayser. Action de l'acide formique sur les indures; son emploi pour la [illegible] 52

Bry (H.). Sur une modification du sulfate d'aluminium avec l'acide sulfurique. 50

Bry (H.) et Gautier (G.). Action des composés organo-magnésiens mixtes sur les amides. Nouvelle [illegible] 53

Bry (H.). Sur l'état de carbone cémenté. 57

Bry (H.). Sur le dosage des matières et des autres sels de métaux alcalins dans [illegible] 59

Chapoteaut (Alex.). Sur le dosage du tantalum dans les produits métallurgiques. 58

Clerc (P.). Action de l'acide phosphorique sur la mannite. Remarque sur la mannitine. 54

Clerc (P.). Sur la composition des bronzes préhistoriques de la Charente. 63

Combes (P.). Les Cinés de Prusse et de Lorraine. Une nouvelle classe de cyanures complexes. 49

Combes (P.). Des analogies et différences existant entre l'oxydation [illegible] 49

Combes (P.). Action du chlore sur l'acétate de baryum. 51

Combes (P.). Sur les acides gras de la fermentation de l'urine. 56

Dubosc (Maurice). Dosage de la glycérine en solution aqueuse. 57

Dupuy (P.). Sur la fabrication de la poudrerie. 58

Duyk (A.) et P. Kayser. Action de l'ozone sur le platine en présence de l'eau. 56

Duyk (A.) et P. Kayser. Sur la thermochimie des oxydations [illegible] 52

Fabre, sur la composition du pouvoir de [illegible] 54

Gautier (A.). Sur le passage de l'ammoniaque dans l'eau vive, et son rôle dans la différenciation [illegible] 60

Gautier (A.). Les Cinés de combustion des composés organiques, considérés comme produits [illegible] 48

Gautier (A.). Sur le calcul de la chaleur de combustion des acides organiques, de leurs [illegible] 49

Gautier et Clausmann. Contribution à l'étude des quinones diazoïques. 55

Gautier (A.). Sur la matière organique de réserve des plantes à chlorophylle. Produit de [illegible] 58

Gautier (A.). Sur la constitution de l'acide phosphoglycérique de réserve des plantes vertes, et sur le produit résultant de sa réduction par l'acide de l'assimilation [illegible] 59

Gautier (A.). Conférence du 20 Octobre devant la Société chimique. 60

Gautier (A.). Sur la matière organique de réserve des plantes à chlorophylle. Propriétés, [illegible] 61

Gautier (A.). Sur la constitution de l'acide phosphoglycérique de réserve des plantes vertes, et sur le produit résultant de sa réduction par l'acide de l'assimilation [illegible] 62

Gautier (A.). Conférence du 20 Octobre devant la Société chimique. 63

Gautier (A.). Sur la matière organique de réserve des plantes à chlorophylle. Propriétés, [illegible] 64

Gautier (A.). Sur la constitution de l'acide phosphoglycérique de réserve des plantes vertes, et sur le produit résultant de sa réduction par l'acide de l'assimilation [illegible] 65

Gautier (A.). Conférence du 20 Octobre devant la Société chimique. 66

Gautier (A.). Sur la matière organique de réserve des plantes à chlorophylle. Propriétés, [illegible] 67

Gautier (A.). Sur la constitution de l'acide phosphoglycérique de réserve des plantes vertes, et sur le produit résultant de sa réduction par l'acide de l'assimilation [illegible] 68

Gautier (A.). Conférence du 20 Octobre devant la Société chimique. 69

Gautier (A.). Sur la matière organique de réserve des plantes à chlorophylle. Propriétés, [illegible] 70

Gautier (A.). Sur la constitution de l'acide phosphoglycérique de réserve des plantes vertes, et sur le produit résultant de sa réduction par l'acide de l'assimilation [illegible] 71

Gautier (A.). Conférence du 20 Octobre devant la Société chimique. 72

Gautier (A.). Sur la matière organique de réserve des plantes à chlorophylle. Propriétés, [illegible] 73

Gautier (A.). Sur la constitution de l'acide phosphoglycérique de réserve des plantes vertes, et sur le produit résultant de sa réduction par l'acide de l'assimilation [illegible] 74

Gautier (A.). Conférence du 20 Octobre devant la Société chimique. 75

Gautier (A.). Sur la matière organique de réserve des plantes à chlorophylle. Propriétés, [illegible] 76

Gautier (A.). Sur la constitution de l'acide phosphoglycérique de réserve des plantes vertes, et sur le produit résultant de sa réduction par l'acide de l'assimilation [illegible] 77

Gautier (A.). Conférence du 20 Octobre devant la Société chimique. 78

Gautier (A.). Sur la matière organique de réserve des plantes à chlorophylle. Propriétés, [illegible] 79

Gautier (A.). Sur la constitution de l'acide phosphoglycérique de réserve des plantes vertes, et sur le produit résultant de sa réduction par l'acide de l'assimilation [illegible] 80

Gautier (A.). Conférence du 20 Octobre devant la Société chimique. 81

Gautier (A.). Sur la matière organique de réserve des plantes à chlorophylle. Propriétés, [illegible] 82

Gautier (A.). Sur la constitution de l'acide phosphoglycérique de réserve des plantes vertes, et sur le produit résultant de sa réduction par l'acide de l'assimilation [illegible] 83

Gautier (A.). Conférence du 20 Octobre devant la Société chimique. 84

Gautier (A.). Sur la matière organique de réserve des plantes à chlorophylle. Propriétés, [illegible] 85

Gautier (A.). Sur la constitution de l'acide phosphoglycérique de réserve des plantes vertes, et sur le produit résultant de sa réduction par l'acide de l'assimilation [illegible] 86

Gautier (A.). Conférence du 20 Octobre devant la Société chimique. 87

Gautier (A.). Sur la matière organique de réserve des plantes à chlorophylle. Propriétés, [illegible] 88

Gautier (A.). Sur la constitution de l'acide phosphoglycérique de réserve des plantes vertes, et sur le produit résultant de sa réduction par l'acide de l'assimilation [illegible] 89

Gautier (A.). Conférence du 20 Octobre devant la Société chimique. 90

Gautier (A.). Sur la matière organique de réserve des plantes à chlorophylle. Propriétés, [illegible] 91

Gautier (A.). Sur la constitution de l'acide phosphoglycérique de réserve des plantes vertes, et sur le produit résultant de sa réduction par l'acide de l'assimilation [illegible] 92

Gautier (A.). Conférence du 20 Octobre devant la Société chimique. 93

Gautier (A.). Sur la matière organique de réserve des plantes à chlorophylle. Propriétés, [illegible] 94

Gautier (A.). Sur la constitution de l'acide phosphoglycérique de réserve des plantes vertes, et sur le produit résultant de sa réduction par l'acide de l'assimilation [illegible] 95

Gautier (A.). Conférence du 20 Octobre devant la Société chimique. 96

Gautier (A.). Sur la matière organique de réserve des plantes à chlorophylle. Propriétés, [illegible] 97

Gautier (A.). Sur la constitution de l'acide phosphoglycérique de réserve des plantes vertes, et sur le produit résultant de sa réduction par l'acide de l'assimilation [illegible] 98

Gautier (A.). Conférence du 20 Octobre devant la Société chimique. 99

Gautier (A.). Sur la matière organique de réserve des plantes à chlorophylle. Propriétés, [illegible] 100

Gautier (A.). Sur la constitution de l'acide phosphoglycérique de réserve des plantes vertes, et sur le produit résultant de sa réduction par l'acide de l'assimilation [illegible] 101

Gautier (A.). Conférence du 20 Octobre devant la Société chimique. 102

Gautier (A.). Sur la matière organique de réserve des plantes à chlorophylle. Propriétés, [illegible] 103

Gautier (A.). Sur la constitution de l'acide phosphoglycérique de réserve des plantes vertes, et sur le produit résultant de sa réduction par l'acide de l'assimilation [illegible] 104

Gautier (A.). Conférence du 20 Octobre devant la Société chimique. 105

Gautier (A.). Sur la matière organique de réserve des plantes à chlorophylle. Propriétés, [illegible] 106

Gautier (A.). Sur la constitution de l'acide phosphoglycérique de réserve des plantes vertes, et sur le produit résultant de sa réduction par l'acide de l'assimilation [illegible] 107

Gautier (A.). Conférence du 20 Octobre devant la Société chimique. 108

Gautier (A.). Sur la matière organique de réserve des plantes à chlorophylle. Propriétés, [illegible] 109

Gautier (A.). Sur la constitution de l'acide phosphoglycérique de réserve des plantes vertes, et sur le produit résultant de sa réduction par l'acide de l'assimilation [illegible] 110

Gautier (A.). Conférence du 20 Octobre devant la Société chimique. 111

Gautier (A.). Sur la matière organique de réserve des plantes à chlorophylle. Propriétés, [illegible] 112

Gautier (A.). Sur la constitution de l'acide phosphoglycérique de réserve des plantes vertes, et sur le produit résultant de sa réduction par l'acide de l'assimilation [illegible] 113

Gautier (A.). Conférence du 20 Octobre devant la Société chimique. 114

Gautier (A.). Sur la matière organique de réserve des plantes à chlorophylle. Propriétés, [illegible] 115

Gautier (A.). Sur la constitution de l'acide phosphoglycérique de réserve des plantes vertes, et sur le produit résultant de sa réduction par l'acide de l'assimilation [illegible] 116

Gautier (A.). Conférence du 20 Octobre devant la Société chimique. 117

Gautier (A.). Sur la matière organique de réserve des plantes à chlorophylle. Propriétés, [illegible] 118

Gautier (A.). Sur la constitution de l'acide phosphoglycérique de réserve des plantes vertes, et sur le produit résultant de sa réduction par l'acide de l'assimilation [illegible] 119

Gautier (A.). Conférence du 20 Octobre devant la Société chimique. 120

Gautier (A.). Sur la matière organique de réserve des plantes à chlorophylle. Propriétés, [illegible] 121

Gautier (A.). Sur la constitution de l'acide phosphoglycérique de réserve des plantes vertes, et sur le produit résultant de sa réduction par l'acide de l'assimilation [illegible] 122

Gautier (A.). Conférence du 20 Octobre devant la Société chimique. 123

Gautier (A.). Sur la matière organique de réserve des plantes à chlorophylle. Propriétés, [illegible] 124

Gautier (A.). Sur la constitution de l'acide phosphoglycérique de réserve des plantes vertes, et sur le produit résultant de sa réduction par l'acide de l'assimilation [illegible] 125

Gautier (A.). Conférence du 20 Octobre devant la Société chimique. 126

Gautier (A.). Sur la matière organique de réserve des plantes à chlorophylle. Propriétés, [illegible] 127

Gautier (A.). Sur la constitution de l'acide phosphoglycérique de réserve des plantes vertes, et sur le produit résultant de sa réduction par l'acide de l'assimilation [illegible] 128

Gautier (A.). Conférence du 20 Octobre devant la Société chimique. 129

Gautier (A.). Sur la matière organique de réserve des plantes à chlorophylle. Propriétés, [illegible] 130

Gautier (A.). Sur la constitution de l'acide phosphoglycérique de réserve des plantes vertes, et sur le produit résultant de sa réduction par l'acide de l'assimilation [illegible] 131

Gautier (A.). Conférence du 20 Octobre devant la Société chimique. 132

Gautier (A.). Sur la matière organique de réserve des plantes à chlorophylle. Propriétés, [illegible] 133

Gautier (A.). Sur la constitution de l'acide phosphoglycérique de réserve des plantes vertes, et sur le produit résultant de sa réduction par l'acide de l'assimilation [illegible] 134

Gautier (A.). Conférence du 20 Octobre devant la Société chimique. 135

Gautier (A.). Sur la matière organique de réserve des plantes à chlorophylle. Propriétés, [illegible] 136

Gautier (A.). Sur la constitution de l'acide phosphoglycérique de réserve des plantes vertes, et sur le produit résultant de sa réduction par l'acide de l'assimilation [illegible] 137

Gautier (A.). Conférence du 20 Octobre devant la Société chimique. 138

Gautier (A.). Sur la matière organique de réserve des plantes à chlorophylle. Propriétés, [illegible] 139

Gautier (A.). Sur la constitution de l'acide phosphoglycérique de réserve des plantes vertes, et sur le produit résultant de sa réduction par l'acide de l'assimilation [illegible] 140

Gautier (A.). Conférence du 20 Octobre devant la Société chimique. 141

Gautier (A.). Sur la matière organique de réserve des plantes à chlorophylle. Propriétés, [illegible] 142

Gautier (A.). Sur la constitution de l'acide phosphoglycérique de réserve des plantes vertes, et sur le produit résultant de sa réduction par l'acide de l'assimilation [illegible] 143

Gautier (A.). Conférence du 20 Octobre devant la Société chimique. 144

Gautier (A.). Sur la matière organique de réserve des plantes à chlorophylle. Propriétés, [illegible] 145

Gautier (A.). Sur la constitution de l'acide phosphoglycérique de réserve des plantes vertes, et sur le produit résultant de sa réduction par l'acide de l'assimilation [illegible] 146

Gautier (A.). Conférence du 20 Octobre devant la Société chimique. 147

Gautier (A.). Sur la matière organique de réserve des plantes à chlorophylle. Propriétés, [illegible] 148

Gautier (A.). Sur la constitution de l'acide phosphoglycérique de réserve des plantes vertes, et sur le produit résultant de sa réduction par l'acide de l'assimilation [illegible] 149

Gautier (A.). Conférence du 20 Octobre devant la Société chimique. 150

Gautier (A.). Sur la matière organique de réserve des plantes à chlorophylle. Propriétés, [illegible] 151

Gautier (A.). Sur la constitution de l'acide phosphoglycérique de réserve des plantes vertes, et sur le produit résultant de sa réduction par l'acide de l'assimilation [illegible] 152

Gautier (A.). Conférence du 20 Octobre devant la Société chimique. 153

Gautier (A.). Sur la matière organique de réserve des plantes à chlorophylle. Propriétés, [illegible] 154

Gautier (A.). Sur la constitution de l'acide phosphoglycérique de réserve des plantes vertes, et sur le produit résultant de sa réduction par l'acide de l'assimilation [illegible] 155

Gautier (A.). Conférence du 20 Octobre devant la Société chimique. 156

Gautier (A.). Sur la matière organique de réserve des plantes à chlorophylle. Propriétés, [illegible] 157

Gautier (A.). Sur la constitution de l'acide phosphoglycérique de réserve des plantes vertes, et sur le produit résultant de sa réduction par l'acide de l'assimilation [illegible] 158

Gautier (A.). Conférence du 20 Octobre devant la Société chimique. 159

Gautier (A.). Sur la matière organique de réserve des plantes à chlorophylle. Propriétés, [illegible] 160

Gautier (A.). Sur la constitution de l'acide phosphoglycérique de réserve des plantes vertes, et sur le produit résultant de sa réduction par l'acide de l'assimilation [illegible] 161

Gautier (A.). Conférence du 20 Octobre devant la Société chimique. 162

Gautier (A.). Sur la matière organique de réserve des plantes à chlorophylle. Propriétés, [illegible] 163

Gautier (A.). Sur la constitution de l'acide phosphoglycérique de réserve des plantes vertes, et sur le produit résultant de sa réduction par l'acide de l'assimilation [illegible] 164

Gautier (A.). Conférence du 20 Octobre devant la Société chimique. 165

Gautier (A.). Sur la matière organique de réserve des plantes à chlorophylle. Propriétés, [illegible] 166

Gautier (A.). Sur la constitution de l'acide phosphoglycérique de réserve des plantes vertes, et sur le produit résultant de sa réduction par l'acide de l'assimilation [illegible] 167

Gautier (A.). Conférence du 20 Octobre devant la Société chimique. 168

Gautier (A.). Sur la matière organique de réserve des plantes à chlorophylle. Propriétés, [illegible] 169

Gautier (A.). Sur la constitution de l'acide phosphoglycérique de réserve des plantes vertes, et sur le produit résultant de sa réduction par l'acide de l'assimilation [illegible] 170

Gautier (A.). Conférence du 20 Octobre devant la Société chimique. 171

Gautier (A.). Sur la matière organique de réserve des plantes à chlorophylle. Propriétés, [illegible] 172

Gautier (A.). Sur la constitution de l'acide phosphoglycérique de réserve des plantes vertes, et sur le produit résultant de sa réduction par l'acide de l'assimilation [illegible] 173

Gautier (A.). Conférence du 20 Octobre devant la Société chimique. 174

Gautier (A.). Sur la matière organique de réserve des plantes à chlorophylle. Propriétés, [illegible] 175

Gautier (A.). Sur la constitution de l'acide phosphoglycérique de réserve des plantes vertes, et sur le produit résultant de sa réduction par l'acide de l'assimilation [illegible] 176

Gautier (A.). Conférence du 20 Octobre devant la Société chimique. 177

Gautier (A.). Sur la matière organique de réserve des plantes à chlorophylle. Propriétés, [illegible] 178

Gautier (A.). Sur la constitution de l'acide phosphoglycérique de réserve des plantes vertes, et sur le produit résultant de sa réduction par l'acide de l'assimilation [illegible] 179

Gautier (A.). Conférence du 20 Octobre devant la Société chimique. 180

Gautier (A.). Sur la matière organique de réserve des plantes à chlorophylle. Propriétés, [illegible] 181

Gautier (A.). Sur la constitution de l'acide phosphoglycérique de réserve des plantes vertes, et sur le produit résultant de sa réduction par l'acide de l'assimilation [illegible] 182

Gautier (A.). Conférence du 20 Octobre devant la Société chimique. 183

Gautier (A.). Sur la matière organique de réserve des plantes à chlorophylle. Propriétés, [illegible] 184

Gautier (A.). Sur la constitution de l'acide phosphoglycérique de réserve des plantes vertes, et sur le produit résultant de sa réduction par l'acide de l'assimilation [illegible] 185

Gautier (A.). Conférence du 20 Octobre devant la Société chimique. 186

Gautier (A.). Sur la matière organique de réserve des plantes à chlorophylle. Propriétés, [illegible] 187

Gautier (A.). Sur la constitution de l'acide phosphoglycérique de réserve des plantes vertes, et sur le produit résultant de sa réduction par l'acide de l'assimilation [illegible] 188

Gautier (A.). Conférence du 20 Octobre devant la Société chimique. 189

Gautier (A.). Sur la matière organique de réserve des plantes à chlorophylle. Propriétés, [illegible] 190

Gautier (A.). Sur la constitution de l'acide phosphoglycérique de réserve des plantes vertes, et sur le produit résultant de sa réduction par l'acide de l'assimilation [illegible] 191

Gautier (A.). Conférence du 20 Octobre devant la Société chimique. 192

Gautier (A.). Sur la matière organique de réserve des plantes à chlorophylle. Propriétés, [illegible] 193

Gautier (A.). Sur la constitution de l'acide phosphoglycérique de réserve des plantes vertes, et sur le produit résultant de sa réduction par l'acide de l'assimilation [illegible] 194

Gautier (A.). Conférence du 20 Octobre devant la Société chimique. 195

Gautier (A.). Sur la matière organique de réserve des plantes à chlorophylle. Propriétés, [illegible] 196

Gautier (A.). Sur la constitution de l'acide phosphoglycérique de réserve des plantes vertes, et sur le produit résultant de sa réduction par l'acide de l'assimilation [illegible] 197

Gautier (A.). Conférence du 20 Octobre devant la Société chimique. 198

Gautier (A.). Sur la matière organique de réserve des plantes à chlorophylle. Propriétés, [illegible] 199

Gautier (A.). Sur la constitution de l'acide phosphoglycérique de réserve des plantes vertes, et sur le produit résultant de sa réduction par l'acide de l'assimilation [illegible] 200

Gautier (A.). Conférence du 20 Octobre devant la Société chimique. 201

Gautier (A.). Sur la matière organique de réserve des plantes à chlorophylle. Propriétés, [illegible] 202

Gautier (A.). Sur la constitution de l'acide phosphoglycérique de réserve des plantes vertes, et sur le produit résultant de sa réduction par l'acide de l'assimilation [illegible] 203

Gautier (A.). Conférence du 20 Octobre devant la Société chimique. 204

Gautier (A.). Sur la matière organique de réserve des plantes à chlorophylle. Propriétés, [illegible] 205

Gautier (A.). Sur la constitution de l'acide phosphoglycérique de réserve des plantes vertes, et sur le produit résultant de sa réduction par l'acide de l'assimilation [illegible] 206

Gautier (A.). Conférence du 20 Octobre devant la Société chimique. 207

Gautier (A.). Sur la matière organique de réserve des plantes à chlorophylle. Propriétés, [illegible] 208

Gautier (A.). Sur la constitution de l'acide phosphoglycérique de réserve des plantes vertes, et sur le produit résultant de sa réduction par l'acide de l'assimilation [illegible] 209

Gautier (A.). Conférence du 20 Octobre devant la Société chimique. 210

Gautier (A.). Sur la matière organique de réserve des plantes à chlorophylle. Propriétés, [illegible] 211

Gautier (A.). Sur la constitution de l'acide phosphoglycérique de réserve des plantes vertes, et sur le produit résultant de sa réduction par l'acide de l'assimilation [illegible] 212

Gautier (A.). Conférence du 20 Octobre devant la Société chimique. 213

Gautier (A.). Sur la matière organique de réserve des plantes à chlorophylle. Propriétés, [illegible] 214

Gautier (A.). Sur la constitution de l'acide phosphoglycérique de réserve des plantes vertes, et sur le produit résultant de sa réduction par l'acide de l'assimilation [illegible] 215

Gautier (A.). Conférence du 20 Octobre devant la Société chimique. 216

Gautier (A.). Sur la matière organique de réserve des plantes à chlorophylle. Propriétés, [illegible] 217

Gautier (A.). Sur la constitution de l'acide phosphoglycérique de réserve des plantes vertes, et sur le produit résultant de sa réduction par l'acide de l'assimilation [illegible] 218

Gautier (A.). Conférence du 20 Octobre devant la Société chimique. 219

Gautier (A.). Sur la matière organique de réserve des plantes à chlorophylle. Propriétés, [illegible] 220

Gautier (A.). Sur la constitution de l'acide phosphoglycérique de réserve des plantes vertes, et sur le produit résultant de sa réduction par l'acide de l'assimilation [illegible] 221

Gautier (A.). Conférence du 20 Octobre devant la Société chimique. 222

Gautier (A.). Sur la matière organique de réserve des plantes à chlorophylle. Propriétés, [illegible] 223

Gautier (A.). Sur la constitution de l'acide phosphoglycérique de réserve des plantes vertes, et sur le produit résultant de sa réduction par l'acide de l'assimilation [illegible] 224

Gautier (A.). Conférence du 20 Octobre devant la Société chimique. 225

Gautier (A.). Sur la matière organique de réserve des plantes à chlorophylle. Propriétés, [illegible] 226

Gautier (A.). Sur la constitution de l'acide phosphoglycérique de réserve des plantes vertes, et sur le produit résultant de sa réduction par l'acide de l'assimilation [illegible] 227

Gautier (A.). Conférence du 20 Octobre devant la Société chimique. 228

Gautier (A.). Sur la matière organique de réserve des plantes à chlorophylle. Propriétés, [illegible] 229

Gautier (A.). Sur la constitution de l'acide phosphoglycérique de réserve des plantes vertes, et sur le produit résultant de sa réduction par l'acide de l'assimilation [illegible] 230

Gautier (A.). Conférence du 20 Octobre devant la Société chimique. 231

Gautier (A.). Sur la matière organique de réserve des plantes à chlorophylle. Propriétés, [illegible] 232

Gautier (A.). Sur la constitution de l'acide phosphoglycérique de réserve des plantes vertes, et sur le produit résultant de sa réduction par l'acide de l'assimilation [illegible] 233

Gautier (A.). Conférence du 20 Octobre devant la Société chimique. 234

Gautier (A.). Sur la matière organique de réserve des plantes à chlorophylle. Propriétés, [illegible] 235

Gautier (A.). Sur la constitution de l'acide phosphoglycérique de réserve des plantes vertes, et sur le produit résultant de sa réduction par l'acide de l'assimilation [illegible] 236

Gautier (A.). Conférence du 20 Octobre devant la Société chimique. 237

Gautier (A.). Sur la matière organique de réserve des plantes à chlorophylle. Propriétés, [illegible] 238

Gautier (A.). Sur la constitution de l'acide phosphoglycérique de réserve des plantes vertes, et sur le produit résultant de sa réduction par l'acide de l'assimilation [illegible] 239

Gautier (A.). Conférence du 20 Octobre devant la Société chimique. 240

Gautier (A.). Sur la matière organique de réserve des plantes à chlorophylle. Propriétés, [illegible] 241

Gautier (A.). Sur la constitution de l'acide phosphoglycérique de réserve des plantes vertes, et sur le produit résultant de sa réduction par l'acide de l'assimilation [illegible] 242

Gautier (A.). Conférence du 20 Octobre devant la Société chimique. 243

Gautier (A.). Sur la matière organique de réserve des plantes à chlorophylle. Propriétés, [illegible] 244

Gautier (A.). Sur la constitution de l'acide phosphoglycérique de réserve des plantes vertes, et sur le produit résultant de sa réduction par l'acide de l'assimilation [illegible] 245

Gautier (A.). Conférence du 20 Octobre devant la Société chimique. 246

Gautier (A.). Sur la matière organique de réserve des plantes à chlorophylle. Propriétés, [illegible] 247

Gautier (A.). Sur la constitution de l'acide phosphoglycérique de réserve des plantes vertes, et sur le produit résultant de sa réduction par l'acide de l'assimilation [illegible] 248

Gautier (A.). Conférence du 20 Octobre devant la Société chimique. 249

Gautier (A.). Sur la matière organique de réserve des plantes à chlorophylle. Propriétés, [illegible] 250

Gautier (A.). Sur la constitution de l'acide phosphoglycérique de réserve des plantes vertes, et sur le produit résultant de sa réduction par l'acide de l'assimilation [illegible] 251

Gautier (A.). Conférence du 20 Octobre devant la Société chimique. 252

Gautier (A.). Sur la matière organique de réserve des plantes à chlorophylle. Propriétés, [illegible] 253

Gautier (A.). Sur la constitution de l'acide phosphoglycérique de réserve des plantes vertes, et sur le produit résultant de sa réduction par l'acide de l'assimilation [illegible] 254

Gautier (A.). Conférence du 20 Octobre devant la Société chimique. 255

Gautier (A.). Sur la matière organique de réserve des plantes à chlorophylle. Propriétés, [illegible] 256

Gautier (A.). Sur la constitution de l'acide phosphoglycérique de réserve des plantes vertes, et sur le produit résultant de sa réduction par l'acide de l'assimilation [illegible] 257

Gautier (A.). Conférence du 20 Octobre devant la Société chimique. 258

Gautier (A.). Sur la matière organique de réserve des plantes à chlorophylle. Propriétés, [illegible] 259

Gautier (A.). Sur la constitution de l'acide phosphoglycérique de réserve des plantes vertes, et sur le produit résultant de sa réduction par l'acide de l'assimilation [illegible] 260

Gautier (A.). Conférence du 20 Octobre devant la Société chimique. 261

Gautier (A.). Sur la matière organique de réserve des plantes à chlorophylle. Propriétés, [illegible] 262

Gautier (A.). Sur la constitution de l'acide phosphoglycérique de réserve des plantes vertes, et sur le produit résultant de sa réduction par l'acide de l'assimilation [illegible] 263

Gautier (A.). Conférence du 20 Octobre devant la Société chimique. 264

Gautier (A.). Sur la matière organique de réserve des plantes à chlorophylle. Propriétés, [illegible] 265

Gautier (A.). Sur la constitution de l'acide phosphoglycérique de réserve des plantes vertes, et sur le produit résultant de sa réduction par l'acide de l'assimilation [illegible] 266

Gautier (A.). Conférence du 20 Octobre devant la Société chimique. 267

Gautier (A.). Sur la matière organique de réserve des plantes à chlorophylle. Propriétés, [illegible] 268

Gautier (A.). Sur la constitution de l'acide phosphoglycérique de réserve des plantes vertes, et sur le produit résultant de sa réduction par l'acide de l'assimilation [illegible] 269

Gautier (A.). Conférence du 20 Octobre devant la Société chimique. 270

Gautier (A.). Sur la matière organique de réserve des plantes à chlorophylle. Propriétés, [illegible] 271

Gautier (A.). Sur la constitution de l'acide phosphoglycérique de réserve des plantes vertes, et sur le produit résultant de sa réduction par l'acide de l'assimilation [illegible] 272

Gautier (A.). Conférence du 20 Octobre devant la Société chimique. 273

Gautier (A.). Sur la matière organique de réserve des plantes à chlorophylle. Propriétés, [illegible] 274

Gautier (A.). Sur la constitution de l'acide phosphoglycérique de réserve des plantes vertes, et sur le produit résultant de sa réduction par l'acide de l'assimilation [illegible] 275

Gautier (A.). Conférence du 20 Octobre devant la Société chimique. 276

Gautier (A.). Sur la matière organique de réserve des plantes à chlorophylle. Propriétés, [illegible] 277

Gautier (A.). Sur la constitution de l'acide phosphoglycérique de réserve des plantes vertes, et sur le produit résultant de sa réduction par l'acide de l'assimilation [illegible] 278

Gautier (A.). Conférence du 20 Octobre devant la Société chimique. 279

Gautier (A.). Sur la matière organique de réserve des plantes à chlorophylle. Propriétés, [illegible] 280

Gautier (A.). Sur la constitution de l'acide phosphoglycérique de réserve des plantes vertes, et sur le produit résultant de sa réduction par l'acide de l'assimilation [illegible] 281

Gautier (A.). Conférence du 20 Octobre devant la Société chimique. 282

Gautier (A.). Sur la matière organique de réserve des plantes à chlorophylle. Propriétés, [illegible] 283

Gautier (A.). Sur la constitution de l'acide phosphoglycérique de réserve des plantes vertes, et sur le produit résultant de sa réduction par l'acide de l'assimilation [illegible] 284

Gautier (A.). Conférence du 20 Octobre devant la Société chimique. 285

Gautier (A.). Sur la matière organique de réserve des plantes à chlorophylle. Propriétés, [illegible] 286

Gautier (A.). Sur la constitution de l'acide phosphoglycérique de réserve des plantes vertes, et sur le produit résultant de sa réduction par l'acide de l'assimilation [illegible] 287

Gautier (A.). Conférence du 20 Octobre devant la Société chimique. 288

Gautier (A.). Sur la matière organique de réserve des plantes à chlorophylle. Propriétés, [illegible] 289

Gautier (A.). Sur la constitution de l'acide phosphoglycérique de réserve des plantes vertes, et sur le produit résultant de sa réduction par l'acide de l'assimilation [illegible] 290

Gautier (A.). Conférence du 20 Octobre devant la Société chimique. 291

Gautier (A.). Sur la matière organique de réserve des plantes à chlorophylle. Propriétés, [illegible] 292

Gautier (A.). Sur la constitution de l'acide phosphoglycérique de réserve des plantes vertes, et sur le produit résultant de sa réduction par l'acide de l'assimilation [illegible] 293

Gautier (A.). Conférence du 20 Octobre devant la Société chimique. 294

Gautier (A.). Sur la matière organique de réserve des plantes à chlorophylle. Propriétés, [illegible] 295

Gautier (A.). Sur la constitution de l'acide phosphoglycérique de réserve des plantes vertes, et sur le produit résultant de sa réduction par l'acide de l'assimilation [illegible] 296

Gautier (A.). Conférence du 20 Octobre devant la Société chimique. 297

Gautier (A.). Sur la matière organique de réserve des plantes à chlorophylle. Propriétés, [illegible] 298

Gautier (A.). Sur la constitution de l'acide phosphoglycérique de réserve des plantes vertes, et sur le produit résultant de sa réduction par l'acide de l'assimilation [illegible] 299

Gautier (A.). Conférence du 20 Octobre devant la Société chimique. 300

Gautier (A.). Sur la matière organique de réserve des plantes à chlorophylle. Propriétés, [illegible] 301

Gautier (A.). Sur la constitution de l'acide phosphoglycérique de réserve des plantes vertes, et sur le produit résultant de sa réduction par l'acide de l'assimilation [illegible] 302

Gautier (A.). Conférence du 20 Octobre devant la Société chimique. 303

Gautier (A.). Sur la matière organique de réserve des plantes à chlorophylle. Propriétés, [illegible] 304

Gautier (A.). Sur la constitution de l'acide phosphoglycérique de réserve des plantes vertes, et sur le produit résultant de sa réduction par l'acide de l'assimilation [illegible] 305

Gautier (A.). Conférence du 20 Octobre devant la Société chimique. 306

Gautier (A.). Sur la matière organique de réserve des plantes à chlorophylle. Propriétés, [illegible] 307

Gautier (A.). Sur la constitution de l'acide phosphoglycérique de réserve des plantes vertes, et sur le produit résultant de sa réduction par l'acide de l'assimilation [illegible] 308

Gautier (A.). Conférence du 20 Octobre devant la Société chimique. 309

Gautier (A.). Sur la matière organique de réserve des plantes à chlorophylle. Propriétés, [illegible] 310

Gautier (A.). Sur la constitution de l'acide phosphoglycérique de réserve des plantes vertes, et sur le produit résultant de sa réduction par l'acide de l'assimilation [illegible] 311

Gautier (A.). Conférence du 20 Octobre devant la Société chimique. 312

Gautier (A.). Sur la matière organique de réserve des plantes à chlorophylle. Propriétés, [illegible] 313

Gautier (A.). Sur la constitution de l'acide phosphoglycérique de réserve des plantes vertes, et sur le produit résultant de sa réduction par l'acide de l'assimilation [illegible] 314

Gautier (A.). Conférence du 20 Octobre devant la Société chimique. 315

Gautier (A.). Sur la matière organique de réserve des plantes à chlorophylle. Propriétés, [illegible] 316

Gautier (A.). Sur la constitution de l'acide phosphoglycérique de réserve des plantes vertes, et sur le produit résultant de sa réduction par l'acide de l'assimilation [illegible] 317

Gautier (A.). Conférence du 20 Octobre devant la Société chimique. 318

Gautier (A.). Sur la matière organique de réserve des plantes à chlorophylle. Propriétés, [illegible] 319

Gautier (A.). Sur la constitution de l'acide phosphoglycérique de réserve des plantes vertes, et sur le produit résultant de sa réduction par l'acide de l'assimilation [illegible] 320

Gautier (A.). Conférence du 20 Octobre devant la Société chimique. 321

Gautier (A.). Sur la matière organique de réserve des plantes à chlorophylle. Propriétés, [illegible] 322

Gautier (A.). Sur la constitution de l'acide phosphoglycérique de réserve des plantes vertes, et sur le produit résultant de sa réduction par l'acide de l'assimilation [illegible] 323

Gautier (A.). Conférence du 20 Octobre devant la Société chimique. 324

Gautier (A.). Sur la matière organique de réserve des plantes à chlorophylle. Propriétés, [illegible] 325

Gautier (A.). Sur la constitution de l'acide phosphoglycérique de réserve des plantes vertes, et sur le produit résultant de sa réduction par l'acide de l'assimilation [illegible] 326

Gautier (A.). Conférence du 20 Octobre devant la Société chimique. 327

Gautier (A.). Sur la matière organique de réserve des plantes à chlorophylle. Propriétés, [illegible] 328

Gautier (A.). Sur la constitution de l'acide phosphoglycérique de réserve des plantes vertes, et sur le produit résultant de sa réduction par l'acide de l'assimilation [illegible] 329

Gautier (A.). Conférence du 20 Octobre devant la Société chimique. 330

Gautier (A.). Sur la matière organique de réserve des plantes à chlorophylle. Propriétés, [illegible] 331

Gautier (A.). Sur la constitution de l'acide phosphoglycérique de réserve des plantes vertes, et sur le produit résultant de sa réduction par l'acide de l'assimilation [illegible] 332

Gautier (A.). Conférence du 20 Octobre devant la Société chimique. 333

Gautier (A.). Sur la matière organique de réserve des plantes à chlorophylle. Propriétés, [illegible] 334

Gautier (A.). Sur la constitution de l'acide phosphoglycérique de réserve des plantes vertes, et sur le produit résultant de sa réduction par l'acide de l'assimilation [illegible] 335

Gautier (A.). Conférence du 20 Octobre devant la Société chimique. 336

Gautier (A.). Sur la matière organique de réserve des plantes à chlorophylle. Propriétés, [illegible] 337

Gautier (A.). Sur la constitution de l'acide phosphoglycérique de réserve des plantes vertes, et sur le produit résultant de sa réduction par l'acide de l'assimilation [illegible] 338

Gautier (A.). Conférence du 20 Octobre devant la Société chimique. 339

Gautier (A.

SUITE DU SOMMAIRE

ANALYSE DES TRAVAUX ÉTRANGERS.

Chimie générale.

Pages.

AUWERS (K.). Sur la relation entre la constitution et le caractère cryoscopique des dissolvants. 17
AUWERS (K.). Notices cryoscopiques. 18
BAKKER (G.). Théorie de la couche capillaire entre les phases homogènes liquide et vapeur (II). 7
BAUR (Emil). Sur les conditions de formation de l'orthoclase et de l'albite. 18
BREDIG (G.) et J. WEISSMAYER. Une catalyse périodique par contact. 21
BUGARSZKY (Stefan). Sur la vitesse d'action du brome sur l'alcool éthylique (II). 18
COTTRELL (F. G.). Le courant résiduel dans la polarisation galvanique, traité comme un problème de diffusion. 13
FINDLAY (A.). Communication préliminaire sur une méthode de calcul des solubilités. 1
GOEBEL (J. B.). Exemples numériques pour la nouvelle théorie des solutions. 1
GROSHANS (J. A.). Zéro absolu du thermomètre centesimal. 2
HAHN (Oscar). L'équilibre $CO^2 + H^2 \rightleftarrows CO + H^2O$. 20
HALLSTEN (K.). Remarque à propos de l'équation de Clapeyron-Clausius sur la chaleur latente. 13
HANTZSCH (A.). Sur l'etat du sulfate de sodium en solution aqueuse. 4
HOLLMANN (R.). Sur les maxima et minima des courbes de dédoublement des cristaux mixtes hydratés. 21
HULETT (George A.). Relation entre la pression négative et la pression osmotique. 12
HULETT (G. A.). Les solutions saturées de gypse, employées comme étalon de conductibilité. 13
JAEGER (W.). Remarques au sujet du mémoire de M. H. C. Bijl sur les amalgames de cadmium. 24
KOHLRAUSCH (F.). Sur l'eau, au point de vue de quelques-unes de ses relations avec l'air. 8
KOPPEL (J.). Conditions de formation et solubilité du sulfate cuprosodique. 1
KRAFFT (F.). Sur l'évaporation et l'ébullition des métaux dans le vide cathodique. 12
KUNZ (Jakob). Sur la variation de la conductibilité électrolytique avec la température, aux températures inférieures à 0°. 2
LEY (H.) et K. SCHAEFER. Recherches sur la dissociation des sels des métaux lourds (I). Sur les sels azotés du mercure. 2
MEYERHOFFER (W.). Sur la découverte du point anguleux dans les courbes de solubilité. 14
MULLER (Wolf) et Paul KAUFMANN. Sur la solubilité du nitrate d'ammonium dans l'eau entre 12° et 40°. 16
NOYES (A. A.) et D. A. KOHR. L'équilibre de dissolution entre le chlorure d'argent, l'oxyde d'argent, et des dissolutions de chlorure de potassium et de potasse. 1
OSTWALD (W.). Sur les courbes de solubilité. 14
OSTWALD (W.). Rapport de la Commission internationale des poids atomiques, suivi de remarques. 2
PICKARDT (E. von). Abaissement moléculaire de la vitesse de cristallisation par addition de substances étrangères. 2
PLANCK (Max). Sur la pression osmotique d'une solution de densité fortement variable. 12
PREUNER (G.). Sur la constante de dissociation de l'eau et la force électromotrice de la pile à gaz tonnant. 2
REINDERS (W.). La règle des phases et la différence de potentiel entre une électrode formée de deux métaux et un électrolyte contenant des sels de ces métaux. 1
RICHARDS (Th. W.). Sur la variation du volume atomique (III). Relation entre la variation de la capacité calorifique et les variations de l'énergie libre, la chaleur de réaction, la variation de volume et l'affinité chimique. 2
RICHARDS (Theodore William). Notice sur l'application de la règle des phases aux points de fusion du cuivre, de l'argent et de l'or. 2
RICHARDS (Théodore William) et Wilfred Newman STULL. Domaine et invariabilité de la loi de Faraday. 12
ROTH (W. A.). Conductibilité électrique du chlorure de potassium dans des mélanges d'eau et d'alcool. 2
RUTHERFORD (E.) et F. SODDY. La cause et la nature de la radioactivité. 2
SCHICK (Karl). Solubilité de l'oxyde rouge et jaune de mercure, et sa dissociation. 2
SCHILOW (N.). Etudes sur le couplage des réactions chimiques (I). 2
SLABOSZEWICZ (J.). Sur l'oxydation de l'alcool et de l'aldéhyde. 1
SMITH (Alexander) et Willis B. HOLMES. Sur le soufre amorphe (I). Influence du soufre amorphe sur le point de solidification du soufre liquide. 1
SSOBOLEWA (V.). Sur l'extrapolation du point de fusion pour une substance chimiquement homogène, au moyen de l'isobare du volume au voisinage du point de fusion. 1
WALDEN (P.) et M. CENTNERSZWER. Sur les combinaisons du gaz sulfureux avec des sels. 1
WALKER (James). L'équilibre entre l'urée et le cyanate d'ammonium. 1
WILDERMANN (Meyer). Sur la dynamique et la statique chimiques sous l'influence de la lumière. 1
WILDERMANN (Meyer). Sur la relation entre le point de congélation, le point d'ébullition et la solubilité. 1
ZAWIDZKI (J. von). Sur la mousse de saponine. 1

Chimie minérale.

BROWN (W. G.). Analyse de l'eau de Hinton (Virginie). 3
CHRISTOMANOS (A. C.). Sur la combustion du magnésium. 3
EIDMANN (W.) et L. MOESER. Sur le ferrate de strontium. 3
EPHRAIM (F.). Sur des régularités observées dans la composition des sels doubles halogénés (III). 3
EULER (H.). Sur les bases ammoniacales de l'argent et sur l'acide argentocyanhydrique. 3
GIESEL (F.). Sur le polonium et sur la propriété inductive du radium. 4
GOLDSTEIN (F.). Action des rayons cathodiques sur les préparations inorganiques et organiques. 3

BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE

— XXXI —

ABRÉVIATIONS ADOPTÉES DANS LE TEXTE DES EXTRAITS.

Abaissement moléculaire	ab. mol.
Acide	ac.
Densité	D_0.
Densité à 10°	D_{10}.
Point d'ébullition	Eb.
Point d'ébullition à la pression de 750^{mm}	Eb_{750}.
Expérience (en tête)	Exp.
Point de fusion	F.
Insoluble	ins.
Soluble	sol.
Pouvoir rotatoire	p. rot.
Préparation (en tête)	Prép.
Pression	H.
Température	T.
Pour cent	0/0.
Pour mille	0/00.
Cristal, cristaux	crist.
Centimètres cubes	cc.
Combinaison moléculaire	comb. moléc.
Eau bouillante	eau bouil.
Bain-marie	B.-M.
Gramme	gr.
Liquide, liqueur	liq.
Mètre	m.
Millimètre	mm.
Précipité	ppté.
Parties	p.
Solution aqueuse	sol. aq.
Solution alcoolique	sol. alcool.
Valeur du pouvoir rotatoire	α_D, α_j.
Au-dessus de 100°	$> 100°$.
Au dessous de 100°	$< 100°$

BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

COMPRENANT

LE PROCÈS-VERBAL DES SÉANCES, LES MÉMOIRES

PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ

L'ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

PUBLIÉS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER

COMMISSION D'IMPRESSION :

MM. G. ANDRÉ, A. BÉHAL, G. BERTRAND, A. GAUTIER, M. HANRIOT, MOISSAN.

COLLABORATEURS :

MM. P. ADAM, E. BLAISE, L. BOURGEOIS, L. BOUVEAULT, BURCKER, COPAUX, A. CORVISY, M. DELACRE, A. DESGREZ, DUTOIT, J. DUPONT, FERNBACH, P. FREUNDLER, G. JAUBERT, HÉBERT, LAMBLING, LESPIEAU, F. REVERDIN, TH. SCHNEIDER, L. SIMON, A. VALEUR, VÈZES, ED. WILLM.

Secrétaire de la Rédaction : M. A. BÉHAL.

ANNÉE 1904

TROISIÈME SÉRIE. — TOME XXXI.

PARIS

MASSON ET Cie, EDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, Boulevard Saint-Germain.

1904

ABRÉVIATIONS ADOPTÉES POUR LES OUVRAGES EXTRAITS.

Comptes rendus de l'Académie des sciences	*C. R.*
Annales de Chimie et de Physique	*Ann. Chim. Phys.*
Journal de Pharmacie et de Chimie	*Journ. de Ph. et de Ch.*
Bulletin de la Société française de minéralogie	*Bull. Soc. min.*
Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas	*R. tr. ch. P.-B.*
Archives néerlandaises	*Arch. néerl.*
Bulletinul Societatii de Sciinte	*Bull. Soc. sci.*
Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft	*D. ch. G.*
Annalen der Chemie und Pharmacie	*Lieb. Ann. Ch.*
Monatshefte für Chemie	*Mon. f. Ch.*
Journal für praktische Chemie	*Journ. f. prakt. Ch.*
Journal de la Société physico-chimique russe	*Journ. Soc. phys. chim. R.*
Zeitschrift für physiologische Chemie	*Zeit. phys. Ch.*
Zeitschrift für physikalische Chemie	*Zeit. physik. Ch.*
Zeitschrift für analytische Chemie	*Zeit. anal. Ch.*
Zeitschrift für anorganische Chemie	*Zeit. anorg. Ch.*
Annales de l'Institut Pasteur	*Ann. Instit. P.*
Archiv der Pharmazie	*Arch. d. Pharm.*
Dinglers polytechnisches Journal	*Ding. J.*
Groth's Zeitschrift für Krystallographie und Mineralogie	*Z. f. Kr.*
Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Paleontologie	*N. J. f. Min.*
Tschermak's mineralogische und petrographische Mittheilungen	*Tsch. min. Mitt.*
Chemische Industrie	*Chem. Ind.*
Journal of chemical Society	*Chem. Soc.*
The journal of the American chem. Society	*Am. chem. Soc.*
Chemical News	*Chem. News.*
American chemical Journal	*Am. chem. Journ.*
American Journal of science	*Am. J. of. sc.*
Society of chemical Industry	*Soc. chem. Ind.*
Gazzetta chimica italiana	*Gazz. chim. ital.*
Atti della reale Academia dei Lincei	*Lincei.*
La riforma chimica	*Rif. chim.*

LIBRARY
Leland Stanford, Jr.
UNIVERSITY

BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE

DE PARIS

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 1. — Modifications au procédé de dosage de l'azote nitrique par la méthode de Pelouze-Frésénius ; par M. Léon DEBOURDEAUX (1).

Le procédé de Pelouze-Frésénius modifié par M. Bailhache, qui a remplacé l'acide chlorhydrique par l'acide sulfurique, est d'une manipulation difficile et est entaché de nombreuses causes d'erreur dues :

1° Au réglage de l'écoulement ;

2° Aux rentrées d'air ;

3° Au dégagement gazeux au sein de la liqueur entraînant de l'acide azotique avant qu'il ait réagi.

4° Aux mesures successives de volume ;

5° Aux refroidissements et aux transvasements de la liqueur ferreuse, facilement oxydable au contact de l'air.

Il utilise des solutions titrées dont la préparation est toujours délicate et nécessite la vérification des produits employés, conditions peu avantageuses.

Le dosage est fait à la touche, dosage long et peu précis et en n'opérant que sur une partie de la liqueur. Conditions défavorables.

Son exactitude est subordonnée à la composition de la liqueur qui varie à chaque instant, à la teneur en acide et par suite à la dilution, à la proportion de sulfate de soude qui empêche la préci-

(1) Voir pour plus de détails ma thèse *Doctorat en pharmacie* (Université de Paris, 1903-1904).

81389

pitation, et enfin à l'entraînement de l'acide azotique avant qu'il ait réagi.

Le mode opératoire suivant, en même temps qu'il supprime l'erreur de titrage inhérente au dosage du fer en présence d'acide chlorhydrique, permet d'éviter les pertes de fer par entraînement et celles d'acide azotique avant qu'il ait réagi. Il rend l'opération facile et rapide en n'exigeant aucune surveillance et permet d'obtenir une très grande exactitude à moins de 1/200 près.

L'appareil adopté est analogue à celui de Frésénius. Il comprend seulement de plus un réfrigérant servant à éviter la concentration et toute perte en acide azotique.

On introduit la prise d'essai du nitrate dans le ballon, puis on fait passer le courant d'acide carbonique pour chasser l'air. Par le tube d'arrivée du gaz on introduit avec une pipette de 100 cc. la solution ferreuse et ce n'est qu'alors qu'on chauffe progressivement en continuant doucement le dégagement gazeux jusqu'à ce que l'on soit arrivé à la décoloration. A ce moment on éteint et on laisse refroidir en activant le courant gazeux. On lave les tubes à l'eau distillée bouillie et l'on titre avec une solution de permanganate de potasse la totalité du sel ferreux restant dans la liqueur. Cette liqueur ayant été préalablement titrée par la même solution dont la richesse a été dosée avec une solution d'un poids déterminé de fil de clavecin non oxydé dans l'acide sulfurique étendu ou d'un poids déterminé d'acide oxalique cristallisé pur desséché à l'air.

La solution ferreuse à utiliser est la suivante. Elle doit être préparée à chaud pour chasser toutes les vapeurs nitreuses que l'acid[illegible]urrait contenir (1).

La [illegible]itrante de permanganate de potasse est faite à la dose d'enviro[illegible]r. par litre.

La prise d'ess[illegible]itrate peut être au moins de 50 centigr. de n'importe quel azo[illegible] celui d'ammoniaque où la prise d'essai ne doit pas excéder 40 à 4[illegible]ntigr. Cette prise d'essai doit être introduite dans les ballons a [illegible] de poudre ou dissoute dans un volume d'eau qui ne doit pas e[illegible]er 25 cc. Dans le cas où le nitrate serait dissous dans un vol[illegible]e supérieur il faudrait soit concentrer la solution pour l'amener à la teneur exigée, soit introduire dans le ballon en même t[illegible]mps que la solution ferreuse un volume d'acide sulfurique co[illegible]ré égal au tiers du volume

(1) Sulfate ferreux crist. SO^4Fe[illegible]0 gr.; SO^4H^2 conc. pur à 66° B., 500 cc.; H^2O, q. s. par 2000 cc.

occupé par la solution de nitrate à essayer, afin de maintenir constante la teneur acide.

Voici quelques résultats obtenus :

	NO^3K.	au lieu de 13.861	N 0/0 trouvé.
Solution ferreuse 100cc.....	0,534	en poudre	13.816
—	0,505		13.867
—	0,514		13.876
—	0,585	diss. dans H^2O = 25cc	13.822
—	0,504	— 25	13.816
—	0,505	— 25	13.789
— SO^4H^2 conc. 17cc....	0,518	— 50	13.887
— — 33cc....	0,522	— 100	13.946
— — 50cc....	0,537	— 150	13.932

Les erreurs qu'on peut faire avec ce procédé peuvent tenir à une dilution de la liqueur ferreuse, à la suppression du réfrigérant et à l'entraînement de l'acide azotique avant qu'il ait réagi par de l'acide carbonique barbotant dans la liqueur.

Dans ce dosage, le sulfate d'ammoniaque donne une perte d'environ 1/75 de l'acide azotique de la prise d'essai.

N° 2. — Sur un nouveau procédé de dosage volumétrique de l'azote nitrique; par M. Léon DEBOURDEAUX (1).

Les nombreux inconvénients du procédé Pelouze (emploi d'une solution oxydable à l'air, présence d'acide chlorhydrique, production de bioxyde d'azote, etc.) et les difficultés pratiques des modes opératoires proposés m'ont amené à chercher une autre méthode de dosage volumétrique des nitrates.

Le procédé que je propose présente les avantages suivants :

1° On emploie une liqueur peu altérable au contact de l'air;

2° On reste en milieu sulfurique et les titrages sont très faciles;

3° On évite l'emploi de l'acide carbonique qui complique les opérations en supprimant la production du gaz oxydable, le bioxyde d'azote;

4° Le dosage est très rapide;

5° Les résultats obtenus sont d'nne très grande exactitude à moins de 1/200 près.

Il est basé sur l'oxydation de l'acide oxalique par l'acide nitrique

(1) Voir la note précédente, et pour plus de détails ma thèse *Doctorat en pharmacie* (Université de Paris, 1903-1904).

avec production d'acide carbonique et de protoxyde d'azote et sur les faits suivants :

1° L'acide oxalique n'est pas détruit à l'ébullition par une solution renfermant moins de 20 cc. d'acide sulfurique p. 100 ;

2° L'acide azotique, dans ces conditions de dilution, réagit à peine sur une solution d'acide oxalique. Mais l'oxydation peut être régularisée et rendue rapide par l'addition de sulfate de manganèse dont l'action a été signalée par M. Villiers, mon maître, en même temps que M. Bertrand montrait la présence du manganèse dans les ferments oxydants;

3° En présence de manganèse avec une liqueur renfermant plus de 20 cc. d'acide sulfurique concentré p. 100, l'acide oxalique est oxydé par l'acide azotique avec production de bioxyde d'azote suivant l'équation

$$3C^2O^4H^2,2H^2O + 2NO^3K + SO^4H^2 = 10H^2O + SO^4K^2 + 6CO^2 + 2NO.$$

tandis qu'au-dessous de cette teneur en acide sulfurique l'oxydation se fait avec production de protoxyde d'azote suivant l'équation

$$4C^2O^4H^2,2H^2O + 2NO^3K + SO^4H^2 = 13H^2O + SO^4K^2 + 8CO^2 + N^2O.$$

4° Les teneurs en sulfate de manganèse et en acide sulfurique ne sont pas sans importance sur cette dernière réaction et les conditions les plus favorables sont comprises entre 4 et 6 gr. de sulfate de manganèse et 11 et 14 cc. d'acide sulfurique concentré p. 100 cc. du volume total sur lequel on opère;

5° La réaction se produit à 94° environ et cette température ne doit être atteinte que lentement. On obtient d'excellents résultats, soit en chauffant à feu nu progressivement, si le volume est assez considérable tel que 150 cc., 200 cc.; soit si l'on opère sur un petit volume tel que 50 cc. en plongeant les ballons dans un bain-marie froid que l'on chauffe jusqu'à l'ébullition;

6° Le ballon doit être relié à un réfrigérant ascendant pour éviter les pertes d'acide azotique et la concentration.

Voici le mode opératoire :

On introduit dans un ballon une prise d'essai du nitrate à essayer d'environ 50 centigr. puis avec une pipette 50 cc. de la solution suivante :

Acide oxalique $C^2O^4H^2.2H^2O$.....	35 à 40^{gr}
Sulfate de manganèse $SO^4Mn,7H^2O$.....	50^{gr}
Acide sulfurique conc. à 66° B. SO^4H^2.....	120^{cc}
Eau (Q. S. p. f.).....	1000^{cc}

On adapte ce ballon à un réfrigérant ascendant et on le fait plonger dans un bain-marie couvert dont l'eau est froide, et on porte ensuite à l'ébullition.

Lorsque l'ébullition du bain-marie est atteinte, tout dégagement gazeux ayant cessé dans le ballon, la réaction est terminée. On peut également chauffer directement le ballon avec un bec Bunsen baissé comme pour l'évaporation de l'acide sulfurique dans le dosage par pesée des alcalis à l'état de sulfate, de façon à porter lentement le ballon à la température de la réaction, mais il faut que cette température ne soit atteinte qu'au bout d'une demi-heure au moins.

Lorsque le dégagement gazeux a cessé et l'ébullition atteinte la réaction est terminée.

Pour faciliter la chauffe directe avec des becs Bunsen et éviter des pertes il suffit de porter le volume à 150-200 cc. en maintenant constante la teneur en sulfate de manganèse à 5 gr. p. 100 cc. et celle en acide sulfurique à 12 cc. p. 100 cc.

Ayant titré la solution oxalique par une solution de permanganate de potasse, on titre l'acide oxalique restant après l'opération par la même solution. De la différence des deux titrages on déduit l'acide oxalique détruit et par suite la quantité d'acide nitrique mis en réaction.

La solution de permanganate de potasse à employer est faite à la dose d'environ 20 gr. par litre. On détermine la richesse de cette solution par un dosage d'un poids déterminé voisin de $1^{gr},50$ à 2 gr. d'acide oxalique cristallisé pur desséché à l'air.

Voici quelques résultats obtenus :

NO^3K employé.	N 0/0 trouvé.	NO^3K employé.	N 0/0 trouvé.	NO^3K employé.	N 0/0 trouvé.
0,058	14.027	0,254	13.938	0,453	14.023
0,100	13.904	0,305	13.986	0,514	13.835
0,152	14.030	0,355	13.999	0,543	13.859
0,206	14.090	0,408	14.013	0,558	13.828

Les pertes que l'on peut avoir avec ce procédé peuvent tenir aux variations que l'on ferait subir aux teneurs en sulfate de manganèse et en acide sulfurique et à l'élévation trop brusque de la température tandis que des erreurs par excès peuvent se produire en supprimant le réfrigérant ce qui, amenant la concentration, favorise la destruction de l'acide oxalique.

Voyons maintenant l'influence de l'addition de quelques sels étrangers.

Des additions de 1 à 5 gr. de sulfate de potasse pour 100 cc. de liqueur sont sensiblement sans action sur la réaction quoique une teneur élevée en sels est à éviter. De plus le bisulfate de potasse n'agit pas dans cette réaction comme l'acide sulfurique libre.

L'addition de sels ammoniacaux dans les proportions où ils accompagnent les nitrates dans les engrais artificiels est sensiblement sans influence sur la réaction.

De petites additions de chlorure correspondant à ce qui existe dans les nitrates commerciaux sont sans influence sur la réaction. Au contraire en présence de fortes proportions de chlorures on doit éliminer ceux-ci par l'argent car quoique, dans ces conditions, il se produise des vapeurs nitreuses on trouve des taux d'azote trop élevés par suite de la destruction de l'acide oxalique par les acides chlorhydrique et sulfurique.

Dans une étude analogue faite sur l'action de l'acide azotique sur l'acide oxalique en présence de vanadium, j'ai constaté de même que 3 facteurs intervenaient dans cette réaction qui donne lieu à la production de bioxyde d'azote. Ces trois facteurs sont :

1° La teneur en acide sulfurique qui doit doit être comprise entre 2 et 6 cc. d'acide sulfurique concentré p. 100 cc.;

2° La teneur en sulfate de vanadium qui doit être comprise entre 150 et 525 milligr. p. 100 cc.;

3° L'élévation lente de la température qui nécessite l'emploi du bain-marie.

Le dosage de l'acide nitrique par ce procédé se fait comme par le sulfate ferreux, avec les mêmes appareils et les mêmes précautions en tenant compte des faits qui viennent d'être signalés.

N° 3. — A propos de l'argent colloïdal ; par M. A. CHASSEVANT.

Dans un mémoire sur l'argent colloïdal, qui a paru dans le *Bulletin de la Société chimique* (numéro du 5 août 1903, p. 814) M. Hanriot cite certaines phrases d'une courte note que nous avions publiée sur ce sujet mon ami Posternak et moi (numéro de juin, p. 543), phrases qui ne peuvent se comprendre qu'après avoir lu celles qui précèdent; cet auteur avait déjà fait antérieurement allusion à notre travail dans une note présentée à l'Académie des sciences (t. 136, p. 1448). Il semble que M. Hanriot n'a pas très bien saisi la valeur de nos résultats, ni de nos conclusions, qui tendent à nous faire considérer l'argent colloïdal comme une forme physique particulière de ce métal, opinion d'ailleurs conforme à

celle de différents auteurs qui nous ont appris à préparer ce corps (Muthmann, Carey Lea, Schneider, etc.).

M. Hanriot, en raison de certaines réactions du collargol commercial de Heyden, a considéré ce corps comme un acide particulier de l'argent, l'*acide collargolique*. Pour légitimer cette idée, il se base dans sa première note, non pas sur des analyses d'un composé purifié ni de ses combinaisons salines définies, mais sur quelques réactions générales ;réactions qui, *à priori*, semblent en effet plaider en faveur de son hypothèse.

En étudiant les propriétés de l'argent colloïdal préparé par la méthode de Carey Lea, légèrement modifiée, nous avions obtenu un composé renfermant 90,08 0/0 d'argent, un peu de fer, d'acide citrique et d'ammoniaque dont les réactions, qui ne cadraient pas avec l'hypothèse de l'existence d'un acide, confirmaient plutôt les conclusions des auteurs qui ont étudié ce colloïde métallique : Muthmann, Carey Lea, Schneider, Lottermöser, etc.

J'ai tenu à refaire personnellement ces expériences pendant les vacances, et j'ai de nouveau obtenu avec l'argent colloïdal, préparé suivant la méthode de Schneider (1) et purifié ainsi qu'il l'indique par précipitation par l'alcool et filtration sur tube de porcelaine, toutes les réactions que nous avons décrites précédemment.

D'après M. Hanriot, l'acide collargolique est soluble dans l'ammoniaque, les alcalis et les carbonates alcalins. L'acide collargolique serait plus énergique que l'acide carbonique qu'il déplacerait; il précipite par les acides, même organiques, l'acide acétique notamment. Le collargolate d'ammonium entrerait en double décomposition avec le nitrate d'argent, le sulfate de cuivre pour donner du collargolate d'argent ou de cuivre insolubles. Enfin, dernier argument qu'il considère comme le plus probant, sous l'influence de l'électrolyse, l'acide collargolique se déposerait inaltéré au pôle positif.

Or nous avons constaté, que l'argent colloïdal que nous avons préparé pouvait être stable en solution acétique, que dissous dans l'ammoniaque ou les alcalis il était précipité par les carbonates alcalins ou ammoniacaux, en solutions étendues à moins de 2 0/0 de carbonate; que la quantité de sulfate de cuivre nécessaire pour précipiter l'argent colloïdal de sa solution ammoniacale, ne dépend pas de la teneur de cette solution en argent, mais de la proportion d'ammoniaque qu'elle renferme. Ce fait, incompréhensible si on

(1) Schneider, *D. ch. G.*, t. 25, p. 1281.

admet la formation d'un collargolate de cuivre insoluble, s'explique au contraire facilement si on admet la précipitation de l'argent colloïdal, lequel ne peut plus rester en solution lorsque l'ammoniaque disparaît de la liqueur, par suite de la double décomposition avec le sulfate de cuivre. Le précipité renferme un mélange en proportion variable d'oxyde de cuivre et d'argent colloïdal précipité.

L'électrolyse de la solution acétique, nous a montré que dans ce cas, l'argent colloïdal est transporté vers le pôle négatif, avec toutes ses propriétés, réaction inverse de celle qui se passe lorsqu'on électrolyse les solutions alcalines de ce composé.

M. Hanriot nous reproche de contester le caractère acide de l'argent colloïdal, avec un argument qui n'a pas grande valeur, et il cite ce fragment de phrase pris dans notre note : « Si l'on admettait que l'argent colloïdal en raison de sa solubilité dans l'ammoniaque et les alcalis soit un acide, il faudrait aussi admettre qu'il est une base en raison de sa solubilité dans l'acide acétique. »

Dans notre communication, cette phrase voulait simplement montrer que le principal argument, alors publié par M. Hanriot en faveur de l'hypothèse de la fonction acide du collargol, c'est-à-dire sa solubilité dans les alcalis avait peu de valeur et que cette réaction n'était qu'une propriété commune à toutes les *molécules physiques* des colloïdes, bien connue de tous ceux qui ont manipulé les substances colloïdales, quelles que soient leurs fonctions chimiques et leur constitution.

M. Hanriot conteste, en outre, l'existence de la solution acétique d'argent colloïdal. « Evidemment, dit-il, il (argent colloïdal) se dissout dans l'acide acétique en excès, mais la solution a perdu ses propriétés initiales qui ne peuvent être ramenées par neutralisation de la liqueur. » Si M. Hanriot n'a pas pu obtenir l'argent colloïdal en solution acide, c'est qu'il n'a sans doute eu en main que de l'argent colloïdal trop souillé d'impuretés, et, que la proportion de cristalloïdes en présence, mettait ce dernier à l'état de *gel* insoluble. Nous présentons à la Société une solution d'argent colloïdal dans l'acide acétique, préparée le 6 novembre 1903, c'est-à-dire depuis 3 semaines, dans cette solution l'argent colloïdal a conservé les propriétés physiques des colloïdes. Cette solution neutralisée par l'ammoniaque dilué donne un précipité au moment de la neutralisation, précipité de *sol* qui se redissout dans un léger excès d'ammoniaque.

Nous ne sommes pas du reste les premiers à avoir obtenu de

l'argent colloïdal en solution acide. En 1839 Wohler (1) a obtenu, en réduisant le succinate d'argent par l'hydrogène, une solution d'argent colloïdal dans l'acide succinique, puis avec le citrate, une solution de ce même colloïde dans l'acide citrique. Il n'a pas reconnu la nature colloïdale de l'argent dissous dans ces réactions et ce n'est qu'en 1887, que Muthmann reproduit ces expériences et signale l'existence de l'argent colloïdal dans ces solutions. Muthmann avait obtenu un hydrosol d'argent renfermant 98,81 0/0 d'argent.

M. Hanriot admet que les solutions étendues de carbonate de soude ne précipitent pas l'argent colloïdal, qui ne précipite qu'avec des solutions concentrées; M. Hanriot a peut-être tort de se contenter d'expressions générales vagues pour caractériser les réactions dont il parle. La solution d'argent colloïdal que nous présentons à la Société, donne un précipité lorsque la concentration du carbonate alcalin est d'environ 1 0/0. Pour mieux préciser nous devons rappeler qu'il suffit de laisser se carbonater à l'air libre la quantité infime d'ammoniaque nécessaire à l'obtention de la solution ammoniacale d'argent colloïdal, pour provoquer cette précipitation; nous n'avons jamais employé de solutions concentrées. Du reste cet argument n'a pas la valeur que lui suppose M. Hanriot; depuis les travaux de H. Schulze (2) qui datent de 1882, sur les sulfures d'arsenic et d'antimoine colloïdaux, on sait que pour précipiter une solution colloïdale il est nécessaire d'ajouter une proportion plus considérable de sels de métaux monovalents, que de sels de métaux bivalents, et que les sels des métaux trivalents précipitent encore à une concentration plus faible.

Cette loi a été vérifiée pour l'argent colloïdal par divers auteurs : Muthmann, Carey Lea, Lottermoser, etc. On sait que l'argent colloïdal précipité par l'azotate d'ammoniaque, le chlorure de baryum, le sulfate de cuivre, etc. Ce n'est du reste qu'une propriété commune à la molécule physique de différents colloïdes de constitution chimique très variable.

Cette propriété générale des électrolytes, vis-à-vis des substances colloïdes, ne permet pas de considérer la précipitation de l'argent colloïdal par de petites quantités de sulfate de cuivre, comme due à la formation de sels insolubles.

Nos objections contre la conception de M. Hanriot persistent

(1) *Lieb. Ann.*, t. 30, p. 1. — V. Lottermoser, *Über anorg. Colloïden*, 1901, p. 35.

(2) *Journ. f. prakt. Ch.*, 1882, p. 431; 1883, p. 320.

donc intégralement; l'existence de l'acide collargolique ne nous semble pas démontrée, et les réactions décrites par M. Hanriot ne sont dues qu'aux propriétés spéciales de la molécule physique du colloïde étudié, il en est de même du reste des réactions signalées par les divers auteurs et par nous-mêmes.

Les nouvelles recherches publiées par M. Hanriot, basées sur le dégagement d'hydrogène au cours de la calcination de l'argent colloïdal dans le vide, ne nous semblent pas plus probants en faveur de l'hypothèse de l'existence de l'acide collargolique.

M. Hanriot opère avec des substances renfermant d'assez fortes proportions d'impuretés susceptibles elles-mêmes de dégager de l'hydrogène en quantité variable lorsqu'elles sont calcinées isolément; il est légitime d'admettre qu'en présence d'argent, la destruction de ces impuretés est plus complète et le dégagement d'hydrogène plus considérable, en raison des phénomènes de catalyse.

Dans sa note à l'Académie des sciences, M. Hanriot admet que le rapport de l'hydrogène à l'argent est exprimé par la formule $Ag^{12}H$.

L'écart des résultats obtenus dans l'analyse des composés étudiés par M. Hanriot, semblent difficilement pouvoir être interprété en faveur de l'existence d'un composé défini. Etant donné l'habileté de l'expérimentateur, et la précision habituelle des méthodes d'analyse eudiométrique, les résultats obtenus doivent être calculés exactement. Prenant les chiffres obtenus par M. Hanriot, et calculant le rapport exact correspondant aux diverses analyses publiées dans les *Comptes rendus*, nous avons, si nous ne faisons pas de corrections :

Pour la première analyse, $Ag^{82}H^{7}$ exactement ou $Ag^{12}H$ avec une légère approximation.

Pour la deuxième analyse, $Ag^{56}H^{5}$ exactement ou $Ag^{11}H$ avec légère approximation.

Si nous tenons compte des corrections proposées par M. Hanriot, c'est-à-dire si nous défalquons la quantité d'hydrogène qu'il attribue aux impuretés, nous obtenons :

Pour la première analyse, $Ag^{40}H^{3}$ exactement ou $Ag^{13}H$ avec une légère approximation.

Pour la deuxième analyse, $Ag^{117}H^{7}$ exactement ou $Ag^{17}H$ avec une légère approximation.

Les dégagements possibles de gaz sous l'influence de la distillation sèche de l'argent colloïdal, ont du reste été déjà l'objet de

recherches de la part des auteurs qui ont étudié ces curieuses substances.

En 1889, Carey Lea (1), chauffant son argent colloïdal pur (renfermant 97 0/0 d'argent), n'a obtenu ni dégagement d'hydrogène, ni dégagement d'oxygène, seulement une petite quantité d'acide carbonique.

En 1890, Prange (2), a constaté que sous l'influence de la chaleur $1^{gr},562$ de substance a dégagé $1^{cc},5$ de gaz et perdu $1^{gr},038$ de son poids et conclu que cette substance n'est ni un hydrure, ni un oxyde.

Un des arguments de M. Hanriot en faveur de son hypothèse serait, d'après lui, l'impossibilité de purifier l'argent colloïdal, sans le détruire. A. Schneider (3) nous a appris à purifier ce corps d'une façon simple et efficace, il est même arrivé à obtenir un *organosol* avec l'alcool, la glycérine; il décrit notamment un organosol éthylique pur renfermant :

Alcool	99.3000
Argent	0.1746
Eau	0.5300
	100.0046

Je poursuis actuellement la préparation de ces divers organosols, et j'espère pouvoir bientôt confirmer les résultats de Schneider.

N° 4. — Préparation et propriétés de l'argent colloïdal pur; par M. A. CHASSEVANT.

J'ai préparé dans ces nounelles expériences l'argent colloïdal d'après la méthode de Schneider (4), en mélangeant 500 cc. d'une solution à 10 0/0 d'azotate d'argent, 500 cc. d'une solution à 30 0/0 de sulfate ferreux et 700 cc. d'une solution renfermant 280 gr. de citrate de soude cristallisé.

On obtient un dépôt rougeâtre que l'on sépare à la trompe, de son eau-mère ferrugineuse, après 1/2 heure de repos.

Le précipité est redissous par un jet d'eau distillée et la solution additionnée d'environ deux fois son volume d'alcool à 95°. L'addi-

1) *Am. J. of sc.*, t. **38**, p. 47. — Lottermoser, *loc. cit.*, p. 39.
2) *R. tr. ch. P.-B.*, t. **9**, p. 125. — Lottermoser, *loc. cit.*, p. 43.
3) Schneider, *D. ch. G.*, t. **25**, p. 1231.
4) *D. ch. G.*, 1890, t. **25**, p. 1231.

tion d'alcool provoque un dépôt noir bleuâtre, précipité de *sol*. Le mélange est filtré sur bougie Chamberland. La solution alcoolique de citrate ferrique traverse le filtre et est recueillie dans un récipient *ad hoc*, le précipité d'argent colloïdal se dépose sur la paroi extérieure du filtre sous forme d'une croûte pâteuse; au bout de quelque temps le filtre ne fonctionne plus, on le retire alors tout en continuant l'aspiration jusqu'à ce que la croûte prenne un aspect métallique irisé et brillant, et semble sèche.

Plaçant alors le filtre dans une éprouvette renfermant de l'eau distillée on laisse le *sol* se redissoudre.

J'ai remarqué que le filtre Chamberland dont les pores sont obstrués par les molécules colloïdales de l'argent, fonctionne comme un dialyseur, qu'en ajoutant de l'eau et faisant le vide, on arrive à faire passer à l'intérieur les sels ferriques et autres impuretés, le *sol* d'argent colloïdal restant dans la solution extérieure.

La solution peut être de nouveau précipitée par l'alcool à 95° et purifiée de nouveau comme il vient d'être dit. Si on a bien soin d'éviter la présence de tous cristalloïdes et surtout d'acide minéral, on peut répéter ces opérations plusieurs fois et conserver à l'argent colloïdal ses propriétés de *sol*. Les solutions d'argent colloïdale pures n'ont plus aucune tendance à se précipiter en *gel*. Alors qu'en présence de l'eau-mère lors de sa préparation le *gel* insoluble noir se produit en quelques heures, les solutions d'argent colloïdal privées d'électrolytes se conservent plusieurs semaines sans s'altérer.

Il est intéressant, en pratique, de signaler l'action de l'alcool; lorsqu'on est obligé d'abandonner de l'argent colloïdal en milieux fortement impurs, il suffit de provoquer par addition d'alcool la précipitation du *sol*, l'argent colloïdal ainsi précipité, conserve ses propriétés de colloïde très longtemps, même en présence d'un excès de sels cristalloïdes, qui dans les conditions ordinaires transformeraient rapidement l'argent colloïdal en *gel* insoluble.

En appliquant cette méthode de purification je suis arrivé à obtenir après une première purification une solution d'argent colloïdal renfermant pour 100 cc. : 0^{gr},480 de matières séchés à 100°, 0^{gr},478 de matières fixes au rouge vif et 0^{gr},383 d'argent, soit 81,7 d'argent; la différence était presqu'exclusivement du fer.

Après deux purifications, 100 cc. de la solution renferment : 0^{gr},300 de matières séchés à 100° et 0^{gr},2897 d'argent, soit 96,59 d'argent.

Cette solution pure d'argent colloïdal présente toutes les pro-

priétés des colloïdes que nous avons déjà publiées, mon ami Posternak et moi, et qui ont été signalées en partie par les autres.

Les divers électrolytes : carbonate de soude étendu, azotate de potasse, perchlorure de fer, sulfate de cuivre, etc., provoque la précipitation du *gel*.

Si on évapore la solution dans le vide, si l'on sèche le produit recueilli en bouillie sur le filtre Chamberland, il y a formation d'argent métallique. La solution aqueuse du *sol* est au contraire très stable. On peut même conserver le *sol* précipité sur la porcelaine, dans l'alcool concentré. L'argent colloïdal ainsi purifié se dissout dans l'alcool; mais seulement en présence d'eau; il est insoluble dans l'alcool absolu; l'argent colloïdal purifié se dissout facilement dans la glycérine à 30°. On obtient des organosols, signalés par Schneider, qui feront l'objet d'une communication ultérieure.

Si l'on additionne la solution d'argent colloïdal pur d'un autre colloïde tel que la gomme, la gélatine, une solution sodique d'acidalbumose, on peut, en évaporant à froid dans le vide, obtenir une masse solide dans laquelle l'argent à conservé son état physique colloïdal et est susceptible de se redissoudre dans l'eau distillée. Je reviendrai dans une prochaine note sur ces préparations.

L'ensemble de tous ces faits nous permet d'admettre avec Carey Lea (1) que toutes les préparations d'argent colloïdal renferment l'argent non pas en l'état allotropique spécial; mais que les particules fines d'argent, qui n'ont pas pu se conglomérer au moment de leur production, sont restées à l'état libre dans la solution.

La transformation du *sol* en *gel* et en argent métallique se fait naturellement toutes les fois que les molécules physiques sont condensées ou amenées au contact l'une de l'autre, soit sous l'influence des électrolytes : précipitation par les sels cristallisables; soit par suite du départ de support liquide de dilution : évaporation des solutions d'argent colloïdal pur; soit par simple action mécanique : ainsi que nous l'avons montré en broyant l'argent colloïdal. Au contraire, l'état colloïdal de l'argent est stable en solution pure dans l'eau, l'alcool ou la glycérine. En présence d'autres colloïdes, on peut encore conserver l'argent à l'état colloïdal, même à l'état solide, ainsi que Paal (2) l'a montré avec l'acide lysalbinique.

1 *Zeit. anorg. Ch.*, t. 14, p. 341.
2) Paal, *D. ch. G.*, t. 35, p. 2224.

N° 5. — Action des dérivés organo-magnésiens sur l'épichlorhydrine; par M. André KLING.

L'action des dérivés organo-magnésiens sur l'épichlorhydrine a fait l'objet d'un mémoire publié par Jositch (1) au moment où je terminais moi-même les essais dont j'indique aujourd'hui les résultats.

En opérant la réaction dans les conditions habituelles et en la terminant au bain-marie, l'auteur russe a obtenu des alcools chlorés auxquels il attribua l'une des formules

$$CH^2Cl\text{-}\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{CH}}\text{-}CH^2OH \quad \text{ou} \quad CH^2Cl\text{-}CHOH\text{-}CH^2R,$$

(R représentant le radical organique du dérivé magnésien).

De mon côté, en faisant agir, à froid, CH^3MgI sur l'épichlorhydrine $CH^2Cl\text{-}\underset{\displaystyle O}{\underset{\diagdown\diagup}{CH}}\text{-}CH^2$ et en décomposant immédiatement par l'acide acétique étendu le produit de la réaction j'ai obtenu, avec des rendements presque quantitatifs, la chloroiodhydrine, de Reboul, $CH^2Cl.CHOH.CH^2I$.

Les conditions expérimentales dans lesquelles je me suis placé, sont les suivantes :

16 gr. de Mg, en ruban, sont dissous à l'aide de 95 gr. de CH^3I, mélangé à 250 cc. d'éther anhydre. Dans cette solution, refroidie à l'aide d'un mélange de glace et de sel, on verse goutte à goutte 65 gr. d'épichlorhydrine en solution dans 250 cc. d'éther sec. La réaction est très vive, elle donne naissance à des croutes rougeâtres. Lorsque toute l'épichlorhydrine a été ajoutée et que l'effervescence a cessé, on traite le produit formé par 200 cc. d'eau additionnée de 90 gr. d'acide acétique, tout en continuant à refroidir. La décomposition par l'eau est accompagnée d'un dégagement gazeux, elle est si violente qu'on ne peut diminuer les quantités d'éther indiquées plus haut sous peine d'une explosion presqu'inévitable.

On sépare la couche éthérée qui se forme, on la lave avec une solution de $NaHCO^3$ qui la débarrasse de l'excès d'acide acétique, on chasse l'éther au bain-marie, sèche le résidu sur Na^2SO^4

(1) Jositch, *Bull. Soc. chim. R.*, 1902, t. 24, p. 96.

fondu et rectifie dans le vide. On obtient ainsi la chloroiodhydrine bouillant à 216°.

Le mécanisme de cette réaction a été indiqué récemment par Grignard (1) à propos de l'action des organo-magnésiens sur l'oxyde d'éthylène.

Si on interpréte les résultats présents à l'aide de la théorie de cet auteur, on en conclut que la réaction que j'ai obtenu à froid s'est faite suivant :

(1) $$\begin{array}{c} CH^2Cl\text{-}CH\text{-}CH^2 \\ \diagdown\!\!\diagup \\ O \end{array} + MgICH^3 = \begin{array}{c} CH^2Cl\text{-}CH\text{-}CH^2 \\ \diagdown\!\!\diagup \\ O \\ \diagup\!\!\diagdown \\ MgI \quad CH^3 \end{array},$$

(2) $$\begin{array}{c} CH^2Cl\text{-}CH\text{-}CH^2 \\ \diagdown\!\!\diagup \\ O \\ \diagup\!\!\diagdown \\ MgI \quad CH^3 \end{array} + H^2O = \begin{array}{c} CH^2Cl\text{-}CH\text{-}CH^2 \\ \diagdown\!\!\diagup \\ O \end{array} + MgIOH + CH^4,$$

(3) $$\begin{array}{c} CH^2Cl\text{-}CH\text{-}CH^2 \\ \diagdown\!\!\diagup \\ O \end{array} + MgIOH = CH^2Cl\text{-}CHOH\text{-}CH^2I + MgO \text{ (2)}.$$

Tandis qu'à une température plus élevée et en insistant davantage, Jositch avait obtenu :

$$\begin{array}{c} CH^2Cl\text{-}CH\text{-}CH^2 \\ \diagdown\!\!\diagup \\ O \\ \diagup\!\!\diagdown \\ MgI \quad CH^3 \end{array} = \begin{array}{l} \nearrow \begin{array}{c} CH^2Cl\text{-}CH\text{-}CH^2\text{-}CH^3 \\ | \\ OMgI \end{array} \\ \searrow \begin{array}{c} CH^2Cl\text{-}CH\text{-}CH^2\text{-}OMgI \\ | \\ CH^3 \end{array} \end{array}.$$

Des expériences de Blaise et de Grignard sur l'oxyde d'éthylène et de celle dont je viens de relater les détails, il résulte :

Que les organo-magnésiens employés à froid réagissent sur les éthers oxydes internes pour donner une combinaison qui, détruite immédiatement par H^2O, fournit un produit résultant de la fixation pure et simple sur l'oxyde de l'hydracide dont dérive l'organo-magnésien

$$\begin{array}{c} CH^2 \\ | \\ CH^2 \end{array}\!\!>O \quad \text{donnant} \quad \begin{array}{c} CH^2\text{-}OH \\ | \\ CH^2X \end{array},$$

$$\begin{array}{c} CH^2Cl\text{-}CH^2 \\ | \\ CH^2 \end{array}\!\!>O \quad \text{donnant} \quad \begin{array}{c} CH^2Cl\text{-}CH\text{-}OH \\ | \\ CH^2X \end{array}.$$

(1) *Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. 29, p. 944.

(2) Cette dernière réaction en particulier est justifiée par l'expérience de Grignard, qui est arrivé à transformer l'épichlorhydrine en chloroiodhydrine par agitation avec une solution aqueuse concentrée de MgI^2.

Cette réaction ne se produisant pas avec les cétones permet donc de différencier dans un composé l'oxygène cétonique d'avec l'oxygène oxydique.

(Travail fait à l'École de physique et chimie, laboratoire de M. Hanriot.)

N° 6. — Action des dérivés organo-magnésiens sur l'acétol et ses éthers-sels ; par M. André KLING.

J'ai montré précédemment (1) que l'acétol, en solution aqueuse possédait, au moins partiellement, une constitution justiciable de la formule $CH^3C(OH)\text{-}CH^2$ (O).

Par contre l'éther chlorhydrique de cet alcool est un composé cétonique. La chloracétone, en effet, dérive de la chlorhydrine propylénique α $CH^3\text{-}CHOH\text{-}CH^2Cl$ par oxydation régulière (2), en outre, elle fournit avec AzO^3H un dérivé chloro-isonitré auquel on a assigné la formule $CH^3\text{-}CO\text{-}C{<}^{NOH}_{Cl}$.

J'étais donc en droit de me demander :

1° Si tous les éthers-sels de l'acétol dérivant des acides organiques avaient également la constitution cétonique ;

2° Si l'acétol anhydre était un composé cétonique, oxydique ou un mélange des deux formes tautomériques ;

Pour élucider cette question je me suis adressé aux dérivés organo-magnésiens qui, comme je l'ai montré dans une précédente note, permettent de différencier un éther oxyde interne d'une cétone : J'ai fait agir ces réactifs à froid et en m'empressant de décomposer par l'eau acidulée le produit de la réaction de suite après sa formation.

Action des organo-magnésiens sur l'acétate d'acétol. — On a fait réagir 1 mol. de C^2H^5MgBr sur 1 mol. d'acétate d'acétol, en présence d'éther anhydre, et en refroidissant. La réaction est très vive, elle donne lieu à la formation de croûtes jaunâtres. Le mélange terminé on a repris par l'eau acidulée de façon à dissoudre la masse solide et on a ainsi obtenu une couche d'éther surnageant une dissolution aqueuse. Cette solution éthérée a été

(1) KLING, *Comptes rendus*, t. 135, p. 970.
(2) HENRY, *Bull. Acad. royale de Belgique*, 1903, n° 5.

débarrassée d'éther par distillation, séchée sur Na^2SO^4 et fractionnée dans le vide. On a obtenu :

1° Du méthyldiéthylcarbinol $\begin{matrix}CH^3\\C^2H^5\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix}C^2H^5\\OH\end{matrix}$, p. d'éb. 119-121° (H = 760);

2° Un produit bouillant vers 152-158° sous une pression de 10 mm.;

3° Un excès d'acétate d'acétol (1/5 de la quantité employée).

Le produit n° 2 paraît être la mono-acétine de l'amylglycol

$$\begin{matrix}CH^3\\C^2H^5\end{matrix}\!\!>\!C(OH)\text{-}CH^2\text{-}CO^2CH^3 \quad \text{ou} \quad \begin{matrix}CH^3\\C^2H^5\end{matrix}\!\!>\!C(CO^2CH^3)\text{-}CH^2OH,$$

à l'état impur.

Si on cherche à la purifier par distillation dans le vide elle s'altère et se résout en fractions sans points d'ébullition fixes.

Saponifiée par l'eau et le carbonate de soude elle fournit l'amylglycol correspondant $\begin{matrix}CH^3\\C^2H^5\end{matrix}\!\!>\!C(OH)\text{-}CH^2OH$ bouillant à 185-189°.

En substituant le $MgICH^3$ au $MgBrC^2H^5$ on a pu extraire de la solution éthérée la mono-acétine du glycolbutylique $\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!\!>\!C(OH)\text{-}CH^2OH$ un peu moins altérable que l'acétine amylique. Néanmoins il n'a pas été possible de la déshydrater complètement à cause de sa fragilité.

Un échantillon de cette acétine bouillant à 125° (H = 760) a fourni à l'analyse : C, 51.37; H, 9.08 — calculé pour 94.2 $C^6H^{12}O^3$, 5.8 H^2O : C, 51.37; H, 9.13.

Après nouvelle dessiccation sur Na^2SO^4 et rectification, on a obtenu : C, 53.46; H, 9.22 — calculé pour 98.02 $C^6H^{12}O^3$, 1.98 H^2O : C, 53.46; H. 9.06.

Il se fait, en outre, des traces d'alcool isopropylique $CH^3CHOH\text{-}CH^3$ de provenance difficile à expliquer.

Action sur le benzoate d'acétol. — Cette action a été essayée en vue de rechercher si l'alcool $\begin{matrix}CH^3\\C^2H^5\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix}C^2H^5\\OH\end{matrix}$ obtenu avec l'acétate d'acétol provenait exclusivement du radical de l'acide acétique ou si une partie de cet alcool ne serait pas produite aux dépens du radical acétolique.

En employant 4 molécules de C^2H^5MgBr qu'on a versées dans

1 molécule de benzoate d'acétol et en continuant l'opération comme plus haut, on a obtenu :

1° Du phényldiéthylcarbinol $\begin{matrix}C^6H^5\\C^2H^5\end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix}C^2H^5\\OH\end{matrix}$ bouillant à 125-127° sous 10 mm. de pression;

2° Du benzoate de magnésie;

3° Du glycol amylique $\begin{matrix}CH^3\\C^2H^5\end{matrix}\!>\!C\text{-}CH^2OH$, p. d'éb. 188-189° (H = 760).

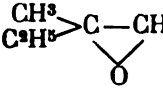
Il n'a pas été trouvé de méthyldiéthylcarbinol, par conséquent la production de cet alcool, dans le cas de l'acétate, était totalement due au radical acide.

Dans aucun de ces essais où l'on a fait varier les proportions des réactifs employés, leur nature et l'ordre dans lequel le mélange était effectué, *on n'a obtenu de composé organique halogéné. Les éthers-sels de l'acétol ont donc toujours fonctionné régulièrement à la façon des cétones* (1).

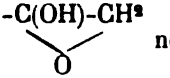
Action sur l'acétol. — 1 molécule d'acétol dissoute dans 2 fois son poids d'éther est versée dans 2 molécules de $MgIC^2H^5$ refroidie. La réaction est accompagnée d'un dégagement gazeux abondant. On continue l'opération comme précédemment. La solution éthérée, après évaporation, ne laisse qu'un faible résidu qui, rectifié passe à 185-189°.

La solution aqueuse sous-jacente neutralisée avec $NaHCO^3$ et soumise à l'entraînement à la vapeur d'eau fournit un liquide qui, sursaturé par K^2CO^3 et épuisé par l'alcool, abandonne à ce solvant de l'amylglycol $\begin{matrix}CH^3\\C^2H^5\end{matrix}\!>\!C\text{-}CH^2OH$ bouillant à 185-189°. Le rendement pratique en glycol est d'environ 50 0/0, mais le rendement réel est certainement supérieur, car d'importantes quantités de glycol sont retenues par le magma cristallin de sels de magnésium, ainsi que dans les eaux d'où on l'a extrait par l'alcool. En outre, par suite de la dessiccation de ce glycol sur K^2CO^3, une

(1) Une exception apparente est celle indiquée par Tiffeneau (*C. R.*, t. 134, p. 552) qui, en faisant agir CH^3MgI sur la chloracétone, a obtenu l'iodhydrine $\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!>\!C\text{-}CH^2I$ à côté de l'alcool $\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!>\!C\text{-}CH^2Cl$; mais dans ce cas on a affaire à une substitution de I à Cl, et non à une fixation de HI comme cela aurait lieu avec un oxyde.

petite quantité de carbonate accompagne le glycol et le décompose partiellement au cours des rectifications en donnant quelques gouttes d'un liquide à odeur éthérée qui pourrait bien être l'oxyde  .

On n'a pas trouvé traces de composé organique halogéné. L'acétol anhydre a fonctionné régulièrement à la façon des cétones.

Conclusions. — Si on juge par comparaison avec ce qui se passe dans la réaction des organo-magnésiens sur l'épichlorhydrine ou sur l'oxyde d'éthylène, il résulte des faits énoncés ci-dessus, que les éthers-sels de l'acétol et de l'acétol anhydre se comportent vis-à-vis de ces dérivés magnésiens comme des composés cétoniques et non comme des composés éthers-oxydes. Donc, à moins qu'on admette que le groupement OH introduit dans le radical  ne modifie profondément les propriétés de l'O oxydique, il faut conclure que l'acétol anhydre à une constitution différente de celle de l'acétol en solution.

C'est ce qui va faire l'objet de recherches nouvelles.

(Travail fait à l'École de physique et chimie, laboratoire de M. Hanriot.)

N° 7. — Action des bases secondaires sur les carbonates phénoliques; par **M. BOUCHETAL de la ROCHE.**

Les bases secondaires présentent une constitution spéciale et des propriétés basiques énergiques, telle que la pipéridine, la diméthylpipérazine, la tétrahydroquinoléine réagissent sur les éthers carboniques des phénols pour donner des uréthanes. J'ai constaté que cette réaction n'était pas générale.

Les bases secondaires de la série grasse attaquent assez facilement ces carbonates quoique bien moins énergiquement que la pipéridine ou la diméthylpipérazine. Les bases secondaires aromatiques ne réagissent pas ou réagissent avec difficulté.

La diméthylamine, la dipropylamine agissant sur différents carbonates phénoliques m'ont fourni les carbamates correspondants. Il en a été de même pour la dibenzylamine quoique les rendements soient mauvais; mais je ne suis pas arrivé à faire réagir

la diphénylamine qui n'attaque pas les éthers carboniques même à la température de 300°.

Action de la diéthylamine. — On chauffe en tube scellé 1 molécule de carbonate phénolique avec 2 molécules de diéthylamine à 110° pendant une heure; le contenu du tube est extrait à l'éther; celui-ci lavé successivement à la soude, à l'eau et à l'acide chlorhydrique. Après distillation de l'éther, on obtient un liquide plus ou moins coloré en brun qui est le diéthylcarbamate sensiblement pur.

Diéthylcarbamate de phényle. — La diéthylamine réagit à froid sur le carbonate de phényle avec vif dégagement de chaleur. La réaction est achevée en chauffant le mélange de carbonate de phényle et de diéthylamine à 110°.

C'est un liquide incolore bouillant à 150° sous 15 mm. et répondant à la formule $CO\begin{cases} N\begin{cases} C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{cases} \\ OC^6H^5 \end{cases}$. N trouvé, 7.33; calculé, 7.25.

Diéthylcarbamate d'orthocrésyle. — Ce sont des cristaux incolores fusibles à 52° bouillant à 178-179° sous 15 mm., solubles dans l'alcool, l'éther et le benzène; ils répondent à la formule $CO\begin{cases} N\begin{cases} C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{cases} \\ OC^6H^4\text{-}CH^3 \end{cases}$. N trouvé, 6.09; calculé, 6.27.

Action de la dipropylamine. — La dipropylamine réagit à l'ébullition sur les carbonates phénoliques, mais la réaction est lente et il se produit des goudrons; il est donc préférable d'opérer en tube scellé et à une température supérieure à celle de l'ébullition de la dipropylamine. On chauffe en tube scellé à 170° pendant 3 heures un mélange de une molécule de carbonate phénolique avec deux molécules de dipropylamine. Le contenu des tubes est repris par l'éther, celui-ci est lavé à la soude, à l'eau et à l'acide chlorhydrique. Après distillation de l'éther on obtient un liquide plus ou moins coloré en brun qui est le dipropylcarbamate à peu peu près pur. On peut le purifier par une distillation dans le vide.

Dipropylcarbamate d'orthocrésyle. — Liquide incolore bouillant à 180° sous 19 mm., il répond à la formule $CO\begin{cases} N\begin{cases} C^3H^7 \\ C^3H^7 \end{cases} \\ \underset{1}{O}C^6H^4\underset{2}{C}H^3 \end{cases}$.

N trouvé, 6.17; calculé, 5.95.

Dipropylcarbamate de paracrésyle. — Liquide incolore bouillant à 185° sous 18 mm. Il répond à la formule $CO\begin{cases}N<\begin{matrix}C^3H^7\\C^3H^7\end{matrix}\\OC^6H^4\text{-}CH^3\end{cases}$ (1, 4). N trouvé, 5.88; caculé, 5,95.

Dipropylcarbamate de gayacyle. — Liquide incolore, bout à 196° sous 18 mm. Il répond à la formule $CO\begin{cases}N<\begin{matrix}C^3H^7\\C^3H^7\end{matrix}\\OC^6H^4\text{-}O\text{-}CH^3\end{cases}$. N trouvé, 5.40; calculé, 5.57.

Action de la dibenzylamine. — La dibenzylamine réagit lentement à l'ébullition sur les carbonates phénoliques.

J'ai fait bouillir pendant 6 heures un mélange de une molécule de carbonate de phényle avec deux molécules de dibenzylamine. Le produit de la réaction après lavage à la soude, à l'acide chlorhydrique et à l'eau, a été séché au bain-marie puis distillé dans le vide. J'ai recueilli la portion passant à 282-284° sous 23 mm. et j'ai obtenu un liquide incolore qui a cristallisé au bout de quelques jours en cristaux incolores solubles dans l'éther et l'alcool.

Le dibenzylcarbamate de phényle répond à la formule $CO\begin{cases}N<\begin{matrix}CH^2\text{-}C^6H^5\\CH^2\text{-}C^6H^5\end{matrix}\\OC^6H^5\end{cases}$. L'analyse donne : N trouvé, 4.43; calculé, 4.41.

J'ai obtenu aussi les dibenzylcarbamates de crésyle, de gayacyle sous forme de masses visqueuses distillant au delà de 300° dans le vide et en se décomposant partiellement. Ces corps sont très probablement des solides bien qu'ils n'aient pas cristallisé jusqu'ici.

N° 8. — Sur les urées de la pipéridine ; par M. BOUCHETAL de la ROCHE..

J'ai montré dans une précédente communication (*Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. 29, p. 409) que la pipéridine réagit en tube scellé vers 170° sur les urées symétriques pour donner l'urée mixte correspondante.

J'ai ainsi préparé la pipérylphénylurée, la pipéryl-o.-crésylurée, la pipéryl-p.-crésylurée et la pipéryl-p.-nitrophénylurée.

En appliquant cette réaction à d'autres urées symétriques j'ai pu obtenir de nouvelles urées mixtes.

Pipérylurée. — La pipérylurée a déjà été obtenue par Cahours en faisant réagir le cyanate de potasse sur le sulfate de pipéridine.

Je l'ai préparée en chauffant, en tube scellé pendant 4 heures à 170°, de l'urée avec un excès de pipéridine. A l'ouverture du tube il se dégage du gaz ammoniac et il reste un liquide visqueux qui est abandonné pendant plusieurs jours dans le vide en présence d'acide sulfurique de façon à enlever l'excès d'ammoniaque et de pipéridine. Dans ces conditions, le liquide ne tarde pas à cristalliser. Les cristaux sont repris par le benzène bouillant. On obtient ainsi des aiguilles incolores tout à fait analogues à celles obtenues à partir du cyanate de potasse mais présentant un point de fusion différent. Elles fondent à 93° alors que celles préparées par Cahours fondaient à 105-106°. L'analyse donne : N, 21.95. La formule $CO<^{NH^2}_{NC^5H^{10}}$ exige : 21.87.

Urée de la pipéridine et de la métachloraniline. — S'obtient à partir de l'urée de la métachloraniline. Après deux cristallisations dans l'alcool faible, elle se présente sous forme de cristaux lamellaires incolores fusibles à 149°5, peu solubles dans le benzène, insolubles dans la ligroïne, solubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme. Pour la formule $CO<^{NC^5H^{10}}_{NH\text{-}C^6H^4Cl}$ (1, 3) on a : N, trouvé, 11.67; calculé, 11.74.

Urée de la parachloraniline et de la pipéridine. — Elle s'obtient à partir de l'urée de la p.-chloraniline, ce sont des aiguilles incolores fondant à 173-174° et se sublimant sans décomposition vers cette température. Ces cristaux ne sont pas très solubles dans l'alcool à froid, beaucoup plus à chaud, solubles en outre dans le chloroforme, l'acide acétique, moins solubles dans le benzène, la ligroïne. Pour la formule $CO<^{NC^5H^{10}}_{NH\text{-}C^6H^4\text{-}Cl}$ (1, 4) on a : N, trouvé, 11.60; calculé, 11.74.

Urée de la métabromaniline et de la pipéridine. — Elle s'obtient à partir de l'urée de la métabromaniline, ce sont des lamelles incolores fusibles à 157°, solubles dans l'alcool, l'acide acétique, le chloroforme; moins solubles dans le benzène, peu solubles dans la ligroïne. Elles correspondent à la formule $CO<^{NC^5H^{10}}_{NH\text{-}C^6H^4Br}$ (1, 3). N, trouvé, 9.95; calculé, 9.89.

Urée de la parabromaniline et de la pipéridine. — S'obtient à partir de l'urée de la parabromaniline, ce sont des lamelles incolores fusibles à 188°, solubles dans l'alcool, l'acide acétique et le chloroforme. Pour la formule $CO<^{NC^5H^{10}}_{NH-C^6H^4Br}$ (1 4) on a : N, trouvé, 9.75; calculé, 9.89.

Urée de la nitrotoluidine 1.2.5 et de la pipéridine. — Cette urée a été obtenue à partir de l'urée de la nitrotoluidine. On la purifie par des lavages à l'eau bouillante qui enlèvent la nitrotoluidine puis par dissolution dans l'alcool et précipitation par un excès d'eau à plusieurs reprises. Ce sont de petites aiguilles très légèrement colorées en jaune fusibles à 152°, très solubles dans l'alcool bouillant, peu solubles dans l'alcool froid. Elles répondent à la formule $CO<^{NC^5H^{10}}_{NHC^6H^3<^{CH^3}_{NO^2}}$. N trouvé, 16.05; calculé, 15.96.

Action du chlore. — Dans une solution de 20 gr. d'urée de la pipéridine et de l'aniline dans 500 cc. d'alcool j'ai fait passer, pendant 5 heures, un rapide courant de chlore. Au bout de ce temps j'ai recueilli de grandes aiguilles peu solubles dans l'alcool, un peu solubles dans l'acide acétique cristallisable bouillant. Elles se subliment sans fondre vers 275-280° et correspondent à une urée trichlorée $CO<^{NC^5H^{10}}_{NH-C^6H^2Cl^3}$. Elles présentent, en effet, toutes les réactions des urées et l'analyse donne, trouvé : N, 8.14; Cl, 34.40 — calculé : N, 8.18; Cl, 34.63.

J'ai isolé, en outre, une assez grande quantité de chlorure de pipéridine et des aiguilles blanches fusibles à 117° que j'ai pu identifier avec de la tétrachloraniline.

Action du brome. — 20 gr. d'urée sont dissous dans une quantité suffisante d'acide acétique cristallisable, on ajoute 3 molécules de brome, soit 48 gr., et on porte à l'ébullition.

Au fur et à mesure de l'absorption du brome il se dépose une poudre cristalline incolore. insoluble dans l'alcool et l'acide acétique froid, un peu soluble dans ce dernier à l'ébullition. Après cristallisation dans ce dissolvant on obtient de longues aiguilles se volatilisant sans fondre vers 260° et correspondant à l'urée de la tribromaniline et de la pipéridine $CO<^{NC^5H^{10}}_{NHC^6H^2Br^3}$. Le dosage de l'azote a donné : N trouvé, 6.18; calculé, 6.34.

Ce corps possède toutes les propriétés des urées, j'ai isolé en outre du bromhydrate de pipéridine et de la tribromaniline.

Action de l'acide sulfurique. — On sait que lorsque l'on chauffe une urée symétrique avec de l'acide sulfurique concentré vers 110°, il y a dégagement de CO^2 et formation d'amine sulfonée. La réaction se passe identiquement avec les urées mixtes de la pipéridine.

Si l'on chauffe 1 partie d'urée avec 3 parties d'acide sulfurique à 66° jusqu'à 110° il n'y a pas de réaction, mais à cette température celle-ci se déclare brusquement avec départ de CO^2. Il se fait une amine sulfonée et du sulfate de pipéridine en quantité théorique.

Les amines sulfonées obtenues sont les mêmes que dans le cas des urées symétriques. Ainsi l'urée de l'aniline et de la pipéridine donne de l'acide paraminosulfonique comme la diphénylurée.

Action de l'acide azotique. — L'acide azotique réagit avec violence sur ces urées avec mise en liberté de CO^2. Il agit à la fois comme oxydant et comme agent de nitration. En effet la molécule de pipéridine est oxydée totalement en même temps que l'amine est nitrée. Le groupement NO^2 tend toujours à se fixer en position para, c'est ainsi que l'urée de la pipéridine et de l'aniline donne de la paranitraniline.

Action des réducteurs. — Les réducteurs tels que le fer et l'acide acétique, l'étain et l'acide chlorhydrique n'attaquent pas les urées mixtes de la pipéridine; mais il n'en est pas de même si la molécule contient un groupement nitré. Dans ce cas il y a réduction de ce groupement et la molécule se scinde en pipéridine CO^2 et une diamine.

L'urée de la paranitraniline et de la pipéridine donne un mélange de chlorhydrate de pipéridine et de chlorhydrate de paraphénylènediamine.

Action des bases. — Les urées ne sont pas saponifiées par les bases énergiques telles que la soude, la potasse en solution aqueuse ou alcoolique à l'ébullition, mais chauffée à 180° pendant 3 heures avec la potasse alcoolique, elles sont détruites et régénèrent l'amine aromatique et la pipéridine.

N° 9. — Dérivés organo-magnésiens des hydrocarbures aromatiques dihalogénés dans le noyau : Action de l'anhydride carbonique; par **M. F. BODROUX.**

MM. Grignard et Tissier (1) ayant montré qu'en présence d'éther les hydrocarbures aromatiques monobromés dans le noyau, se

(1) *Comptes rendus*, t. 132, p. 1182.

combinent facilement au magnésium, j'ai songé à appliquer leur méthode aux dérivés dihalogénés. Dans le cas du dibromobenzène 1.4, premier corps auquel je me suis adressé, on peut théoriquement prévoir deux réactions :

1° $$C^6H^4\begin{cases}Br\ (1)\\Br\ (4)\end{cases} + \begin{matrix}Mg\\Mg\end{matrix} = C^6H^4\begin{cases}Mg\text{-}Br\ (1)\\Mg\text{-}Br\ (4)\end{cases};$$

2° $$C^6H^4\begin{cases}Br\ (1)\\Br\ (4)\end{cases} + \begin{matrix}Mg\\\end{matrix} = C^6H^4\begin{cases}Mg\text{-}Br\ (1)\\Br\ \ \ (4)\end{cases}.$$

L'expérience m'a montré que c'est la seconde, seule, qui se produit.

Le mode opératoire employé est le suivant : Je place dans un ballon surmonté d'un réfrigérant ascendant le carbure dihalogéné, son poids d'éther et le magnésium en tournure récemment préparée, puis après avoir porté le liquide à l'ébullition de façon à déterminer la dissolution de la substance, j'y fais tomber quelques gouttes de brome bien sec. La réaction est immédiate : on la modère en ajoutant d'abord au mélange une certaine quantité d'éther anhydre, puis en arrosant la panse du ballon avec de l'eau froide : elle s'arrête lorsqu'un atome de métal a réagi sur une molécule de carbure dihalogéné. La décomposition par l'eau du composé organo-métallique formé fournissant du benzène monobromé, on peut donc conclure avec certitude que la solution contenait du bromure de parabromophénylmagnésium

$$C^6H^4\begin{cases}Mg\text{-}Br\ (1)\\Br\ \ \ (4)\end{cases}.$$

à côté de la réaction principale il y en a plusieurs autres qui se produisent : d'abord le magnésium provoque la soudure de deux restes de molécules en fournissant une petite quantité de diphényle paradibromé :

$$\begin{matrix}C^6H^4Br\text{-}\\C^6H^4Br\text{-}\end{matrix}\boxed{\begin{matrix}Br\\+Mg\\Br\end{matrix}} = MgBr^2 + \begin{matrix}C^6H^4Br\\|\\C^6H^4Br\end{matrix},$$

ensuite, si l'éther n'est pas absolument sec, une quantité plus ou moins grande de bromure de parabromophénylmagnésium est détruite, et le bromure de phényle mis en liberté, réagit à son tour sur le métal en donnant du diphényle et du bromure de phénylmagnésium.

Ayant porté à l'ébullition pendant 12 heures une solution de bromure de parabromophénylmagnésium avec un excès de magnésium, celui-ci n'a pas été sensiblement attaqué. Le deuxième atome de brome que renferme le noyau benzénique ne paraît donc pas susceptible d'entrer comme le premier en réaction.

Avec le parabromochlorobenzène, il y a formation de bromure de parachlorophénylmagnésium et de traces de paradichlorodiphényle : dans les mêmes conditions le paradichlorobenzène ne réagit pas. Au contraire les naphtalènes dibromé 1.4, chlorobromé 1.4, se comportent comme les dérivés benzéniques correspondants.

Action de CO^2 sur le bromure de parabromophénylmagnésium

M. Grignard ayant montré que l'anhydride carbonique se fixe sur les combinaisons organo-magnésiennes mixtes en fournissant des complexes d'où il est facile de mettre en liberté des acides organiques, j'ai voulu utiliser cette réaction pour obtenir l'acide parabromobenzoïque.

La solution de bromure de parabromophénylmagnésium étant à la température du laboratoire, j'y ai fait passer un lent courant de CO^2 sec pendant plusieurs heures. Dans ces conditions la liqueur s'est échauffée légèrement en devenant rougeâtre, puis il s'est déposé au fond du vase une masse solide volumineuse. Après traitement par l'eau acidulée, j'ai décanté l'éther et par évaporation j'ai obtenu un produit cristallin rouge, qui a été séché, pulvérisé, puis agité avec un excès de potasse aqueuse. Une certaiue quantité de solide n'ayant pu se dissoudre, je l'ai séparé par filtration.

En traitant la solution potassique par HCl on obtient un volumineux précipité. Celui-ci recueilli, séché, a été dissous dans l'alcool chaud : par refroidissement la liqueur laisse déposer des lamelles blanches fusibles à 250° et se sublimant avec la plus grande facilité en donnant de longues aiguilles brillantes. Cet acide est soluble dans l'eau chaude, il décompose les carbonates alcalins et, après neutralisation par la potasse il précipite en jaune rougeâtre le perchlorure de fer. C'est l'acide parabromobenzoïque.

Le résidu neutre a été dissous à chaud dans l'alcool en présence de noir animal et par refroidissement il s'est déposé sous la forme de petites lamelles, incolores après plusieurs cristallisations. Celles-ci fondent sans décomposition à 172°.

Le poids moléculaire de cette substance (dissolvant : benzène) a été trouvé égal à 343,3. L'analyse m'a donné les résultats suivants : H, 3.01 ; C, 45.98 ; Br, 47.10.

Deux corps répondent à cette composition :

Benzophénone dibromée..... $C^6H^4Br^{(4)}-CO^{(1)}-C^6H^4Br^{(4)}$

Diphénylcarbinol dibromé..... $C^6H^4Br^{(4)}-CHOH^{(1)}-C^6H^4Br^{(4)}$

On a en effet :

	Trouvé dans le corps obtenu.	Calculé pour $C^6H^4Br-CO-C^6H^4Br$.	Calculé pour $C^6H^4Br-CHOH-C^6H^4Br$.
H.....	3.01 %	2.35 %	2.92 %
C.....	45.98	45.87	45.61
Br.....	47.30	47.05	46.78
Poids moléculaire....	343,3	340	342

Dans le but d'élucider la constitution de mon composé neutre, j'ai songé tout d'abord à préparer $C^6H^4Br-CHOH-C^6H^4Br$. Pour cela j'ai fait réagir sur le bromure de parabromophénylmagnésium un éther formique. La réaction qui est très vive, ne m'a fourni qu'un produit gommeux incristallisable, ne se modifiant pas sous l'influence des alcalis et dont j'ai pour l'instant abandonné l'étude.

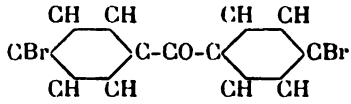
Le corps $\begin{matrix} C^6H^4Br^{(4)} \\ | \\ CO \\ | \\ C^6H^4Br^{(4)} \end{matrix}$ (1) a déjà été préparé par différents auteurs. Il est indiqué comme cristallisant dans l'alcool en lamelles fusibles à 172° et comme fournissant facilement une oxime fusible à 150°.

J'ai donc cherché si mon composé neutre fusible à 172° était susceptible de fournir une oxime.

Pendant 5 heures j'ai chauffé au bain-marie : 70 gr. d'alcool, 4 gr. de composé neutre, 4 gr. de chlorhydrate d'hydroxylamine et 6 gr. de soude pure. Au bout de ce temps j'ai traité par l'eau (500 gr. environ) et j'ai acidulé par CH^3-COOH. La liqueur trouble obtenue ayant été abandonnée à elle-même pendant plusieurs heures, l'oxime qui avait pris naissance s'est précipitée.

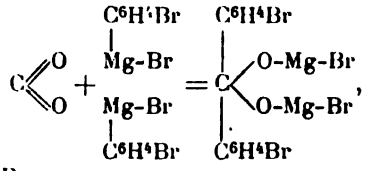
Celle-ci a été dissoute à chaud dans un mélange à volumes égaux d'eau et d'alcool : par refroidissement elle s'est déposée en fines aiguilles blanches, fusibles sans décomposition à 150°.

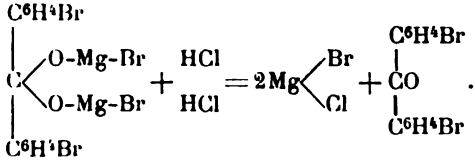
Ce résultat permet donc d'identifier le composé neutre avec la diparabromophénylcétone



On peut expliquer facilement la formation de ce corps en admettant que sur une molécule d'anhydride carbonique il y ait eu réaction de deux molécules de composé organo-magnésien :

(1)





Je n'ai pu isoler à l'état de pureté le complexe (1), mais son existence paraît certaine, la benzophénone dibromée ne pouvant être recueillie que lorsque la masse solide, qui se dépose pendant l'action de CO^2, a été détruite par un acide minéral.

Dans le but de rechercher les meilleures conditions de formation de cette acétone, j'ai fait les expériences suivantes :

1° La solution organo-magnésienne a été chauffée pendant le passage de CO^2 (2 heures) à 36°, température d'ébullition de l'éther;

2° La solution refroidie à 0° au moyen de glace a été traitée pendant 4 heures par un courant de gaz carbonique sec;

3° La solution refroidie à 0° a été additionnée par petites portions d'un grand excès de CO^2 solide. La température est rapidement descendue à — 40° et l'opération a duré 1/4 d'heure.

Dans le tableau ci-dessous j'indique en poids de dibromobenzène transformé les résultats de ces trois opérations :

$C^6H^4Br^2$ transformé	Action de CO^2 gazeux à 36°.	Action de CO^2 gazeux à 0°.	Action de CO^2 solide à — 40°.
En $C^6H^4\langle^{COOH}_{Br}$	10 %	61 %	76 %
En $(C^6H^4Br)^2CO$	55	26	6

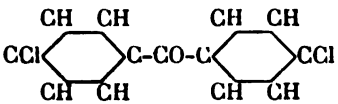
Ces nombres montrent clairement l'influence de la température sur la marche de la réaction.

Action de CO^2 sur le bromure de parachlorophénylmagnésium.

En opérant comme précédemment avec le bromure de parachlorophénylmagnésium, j'ai obtenu après décomposition, par l'acide chlorhydrique, du complexe formé, et après évaporation de l'éther deux composés :

1° Un acide cristallisant dans l'alcool en lamelles fusibles à 236°, sublimable facilement en longues aiguilles, décomposant les carbonates alcalins et après neutralisation donnant un précipité rougeâtre avec le perchlorure de fer. C'est l'acide parachlorobenzoïque ;

2° Un corps neutre que j'ai identifié avec la diparachlorophénylcétone



En effet, il cristallise en lamelles blanches fusibles sans décomposition à 145°. Il fournit facilement une oxime, en aiguilles fusibles à 185°. La détermination de son poids moléculaire et le dosage du chlore m'ont fourni les résultats suivants :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{13}H^8Cl^2O$.
Poids moléculaire.....	254,8	251
Cl.....	28.17 %	28.28 %

J'ai fait comme précédemment trois expériences comparatives dont voici les résultats :

Quantité de C^6H^4BrCl transformée.	Action de CO^2 gazeux à 36°.	Action de CO^2 gazeux à 0°.	Action de CO^2 solide à — 40°.
En $C^6H^4\begin{cases}COOH\\Cl\end{cases}$	24 %	64 %	80 %
En $\begin{matrix}C^6H^4Cl\\C^6H^4Cl\end{matrix}\!\!>CO$	50	18	4

L'anhydride carbonique réagit donc sur les bromures de parachlorophénylmagnésium et de parabromophénylmagnésium en donnant à la fois un acide benzoïque monosubstitué et un dérivé dihalogéné symétrique de la benzophénone. Lorsqu'on opère à la

température d'ébullition de l'éther c'est ce dernier composé qui domine; si on agit, au contraire, à basse température c'est l'acide benzoïque substituéqui se forme en plus grande proportion.

N° 10. — Dérivés organo-magnésiens des oxydes phénoliques monobromés. Action de l'anhydride carbonique; par **M. F. BODROUX.**

En plaçant dans un ballon, en quantités convenables, du magnésium et de l'anisol parabromé dilué dans son poids d'éther anhydre, il se déclare une vive réaction lorsque, après avoir porté pendant quelques instants le liquide à l'ébullition, on y fait tomber une ou deux gouttes de brome bien sec.

Cette réaction qui se poursuit d'une manière régulière jusqu'à disparition complète du métal donne naissance à un dérivé organo-métallique, le bromure de paraméthoxyphénylmagnésium

$$C^6H^4\begin{cases}Mg\text{-}Br & (1)\\ O\text{-}CH^3 & (4)\end{cases}.$$

L'existence de ce composé est démontrée par les faits expérimentaux suivants :

1° L'eau le détruit violemment avec formation d'anisol;

2° L'iode le transforme en anisol paraiodé

$$C^6H^4\begin{cases}I & (1)\\ O\text{-}CH^3 & (4)\end{cases};$$

3° Avec l'acétone on obtient l'oxyde phénolique

$$C^6H^4\begin{cases}C\lessdot\begin{matrix}CH^2\\CH^3\end{matrix} & (1)\\ OCH^3 & (4)\end{cases},$$

parapseudopropénylanisol dont la synthèse a déjà été réalisée d'une autre manière par MM. Béhal et Tiffeneau (1);

4° L'anhydride carbonique est absorbé et du complexe formé les acides minéraux mettent en liberté de l'acide anisique.

Synthèse de l'acide anisique $C^6H^4\begin{cases}COOH & (1)\\ OCH^3 & (4)\end{cases}$

Dans la solution de bromure de para méthoxyphénylmagnésium j'ai fait passer bulle à bulle un courant de CO^2 tant qu'il y a eu

(1) *Bull. Soc. chim.* t. **25**, p. 275.

échauffement. Après traitement par HCl étendu, j'ai lavé l'éther et je l'ai agité avec un excès de potasse aqueuse. De celle-ci, après filtration, l'acide chlorhydrique a précipité une matière rougeâtre et pâteuse que j'ai traitée à l'ébullition par l'alcool étendu de son volume d'eau. Par refroidissement le dissolvant a laissé déposer de fines aiguilles, souillées par une substance rouge, qui fondaient entre 174 et 178°.

Par des cristallisations successives, par sublimation, je n'ai pu éliminer complètement les impuretés qui accompagnent l'acide formé. J'y suis parvenu en lavant le produit avec l'acétone qui dissout plus facilement la matière colorante que les cristaux. En dissolvant ceux-ci après décoloration, dans l'alcool étendu, j'ai obtenu des aiguilles blanches et soyeuses d'acide anisique fusibles sans décomposition à 188°. L'analyse du sel d'argent m'a donné les les résultats suivants : trouvé, Ag, 41.3 et 41.4 — calculé pour $C^6H^4<^{COOAg}_{OCH^3}$: Ag, 41.6.

J'ai répété cette préparation en entourant de glace la solution organo-métallique et en y faisant arriver de l'anhydride carbonique préalablement refroidi. J'espérais empêcher ainsi la production de la matière colorante, il n'en a malheureusement rien été.

Synthèse de l'acide paraéthoxybenzoïque $C^6H^4<^{O.CH^2\text{-}CH^3\ (1)}_{COOH\ \ \ (4)}$

En faisant passer un courant de CO^2 dans une solution de bromure de paraéthoxyphénylmagnésium et en traitant comme précédemment le produit de l'opération, j'ai obtenu, avec un bon rendement, un acide solide, légèrement coloré en rouge, mais qu'il a été très facile de purifier. Il m'a suffi pour cela de le dissoudre à chaud dans l'alcool, par refroidissement une partie du produit s'est déposée, la matière colorante étant retenue dans la liqueur. Le solide recueilli sur un filtre est devenu tout à fait blanc après lavage à l'alcool froid et par cristallisation je l'ai obtenu en lamelles nacrées fusibles à 174°.

Ce corps est l'acide paraéthoxybenzoïque, comme l'indique l'analyse de son sel d'argent. Trouvé : Ag, 39.5 — calculé pour $C^6H^4<^{OC^2H^5}_{COOAg}$: Ag, 39.6.

Action des éthers-oxydes du bromo-1-naphtol-2 sur le magnésium en présence d'éther.

Les éthers-oxydes employés ont été obtenus par l'action, sur le bromo-1-naphtol-2, des iodures alcooliques correspondants en pré-

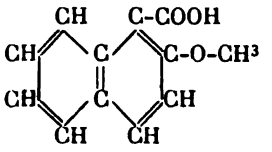
sence de potasse. Ils réagissent sur le magnésium beaucoup plus difficilement que les oxydes phénoliques bromés de la série benzénique. Voici le mode opératoire que j'ai suivi pour obtenir leurs combinaisons.

50 gr. d'oxyde naphtolique bromé et 50 gr. d'éther anhydre sont placés dans un ballon avec 6 gr. de magnésium en tournure très mince et récemment préparée. On porte à l'ébullition et on fait tomber dans le liquide 2 ou 3 gr. de brome bien sec. Au bout d'un temps plus ou moins long, la réaction s'amorce, mais le composé organomagnésien qui prend naissance étant insoluble dans l'éther, il se dépose sous la forme d'une poudre cristalline qui recouvre les fragments de métal non attaqué. Lorsque la masse est devenue trop pâteuse, on y ajoute 50 gr. d'éther et on continue à chauffer. Il est cependant impossible de déterminer la transformation complète du magnésium.

Synthèse de l'acide méthoxy-2-naphtoïque-1.

Dans la masse pâteuse qui renferme le bromure de méthoxynaphtylmagnésium j'ai fait passer, pendant 4 heures, un lent courant de CO^2. Ce gaz est lentement absorbé. Après traitement, à l'acide chlorhydrique étendu, des produits de la réaction, j'ai lavé la couche éthérée, puis, après décantation, je l'ai soumise à l'évaporation. Il est resté un produit solide, mélange de méthoxynaphtalène, de méthoxy-2-bromo-1-naphtalène et d'un acide méthoxynaphtoïque que j'ai enlevé à l'aide d'une dissolution de potasse. Après précipitation de l'acide, je l'ai dissous dans l'alcool chaud qui l'a laissé déposer en prismes courts fusibles à 176°; maintenu pendant quelques instants à cette température, ce corps se décompose rapidement, en perdant de l'anhydride carbonique. L'analyse du sel d'argent a donné le résultat suivant; trouvé : Ag, 35.2 — calculé pour $C^{10}H^6<^{OCH^3}_{COOAg}$: Ag, 34.9.

Etant donné son mode de formation cet acide a évidemment la formule de constitution suivante :

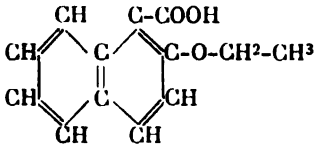


Il est identique à celui que Rousset (thèse, p. 81) a préparé par oxydation de l'aldéhyde méthoxy-2-naphtoïque-1.

Synthèse des acides éthoxy-2-naphtoïque-1 et propoxy-2-naphtoïque-1.

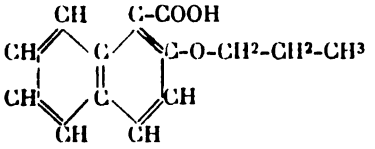
J'ai obtenu de la même manière les acides éthoxy-2-naphtoïque-1 et propoxy-2-naphtoïque-1.

L'acide éthoxy-2-naphtoïque-1



cristallise dans l'alcool étendu en lamelles transparentes fusibles à 142°. Il commence à perdre de l'anhydride carbonique à 160°. L'analyse du sel d'argent a donné : trouvé : Ag, 33.6 et 33.9 — calculé pour $C^{10}H^6<^{OC^2H^5}_{COOAg}$: Ag, 33.1.

L'acide propoxy-2-naphtoïque-1

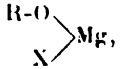


cristallise dans l'alcool méthylique étendu en longues aiguilles blanches groupées en étoiles et fusibles à 79°. Il commence à se décomposer vers 145°. L'analyse du sel d'argent a donné, trouvé : Ag, 31.8 et 31.9 — calculé pour $C^{10}H^6<^{COOAg}_{OC^3H^7}$: Ag, 32.

Les trois acides précédents sont solubles dans l'éther, dans la benzine, l'acétone, le chloroforme, le sulfure de carbone. Ils ne le sont pas dans la ligroïne, même à l'ébullition. Chauffés pendant quelques instants à 100°, avec une solution concentrée d'acide bromhydrique, ils sont rapidement décomposés. Il y a départ de CO^2, régénération d'un éther oxyde du β-naphtol qui, par action ultérieure de HBr, se saponifie partiellement à son tour.

N° 11. — Oxydation des combinaisons organo-magnésiennes mixtes. Synthèse de phénols; par **M. F. BODROUX.**

Les composés organo-magnésiens s'échauffent fortement au contact de l'oxygène. Ils absorbent cet élément en formant une combinaison mixte



que les acides minéraux détruisent, en mettant en liberté un alcool ou un phénol suivant le cas :

$$\begin{matrix} R\text{-}O \\ X \end{matrix}\!\!>\!Mg + HCl = Mg\!<\!\begin{matrix} Cl \\ X \end{matrix} + R\text{-}OH.$$

J'ai étudié spécialement cette réaction avec un certain nombre de composés organo-magnésiens de la série aromatique. Les hydrocarbures bromés dans le noyau étant faciles à obtenir directement, l'oxydation de leurs combinaisons organo-magnésiennes permettra de préparer les phénols correspondants lorsque ceux-ci ne pourront être fournis par les méthodes habituelles.

Le mode opératoire dont je me suis servi est le suivant :

La solution organo-métallique est placée dans une éprouvette longue et étroite, surmontée d'un réfrigérant ascendant, et on fait traverser la colonne liquide par un lent courant d'oxygène ou d'air secs. Il se produit un échauffement suffisant pour déterminer, pendant quelque temps l'ébullition de l'éther qui rougit, puis finalement se colore en vert noirâtre. Cette dernière teinte annonce que la réaction est terminée. On traite par l'eau, on agite l'éther avec une solution alcaline, et celle-ci décantée, filtrée, puis traitée par un excès d'HCl, laisse déposer le phénol formé.

En appliquant cette méthode, j'ai obtenu les résultats suivants :

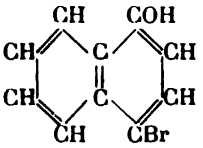
Composés halogénés primitifs.	Phénols obtenus.	Rendement.
Benzène monobromé.....	Phénol.	18 %
Orthobromotoluène.....	Orthocrésol.	20
Parabromotoluène.....	Paracrésol.	15
α-Bromonaphtalène.....	α-Naphtol.	12
Dibromonaphtalène-1.4.....	Bromo-4-naphtol-1	22
Chlorobromonaphtalène-1.4.....	Chloro-4-naphtol-1	21
Anisol parabromé.....	Paraméthoxyphénol	12
Phénétol parabromé.....	Para-éthoxyphénol.	10

Les nombres ci-dessus montrent que l'oxydation des composés organo-magnésiens aromatiques n'est pas complète. Elle ne semble pas pouvoir dépasser une certaine limite. Il m'a été impossible, quel que soit le mode opératoire employé, d'obtenir de meilleurs rendements.

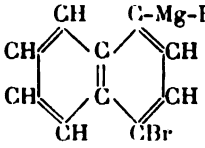
Dans cette communication je décrirai seulement le *bromo-4-naphtol-1* et le *chloro-4-naphtol-1*

Bromo-4-naphtol-1.

La formule de constitution de ce corps



découle de sa synthèse à partir du bromure de parabromonaphtylmagnésium

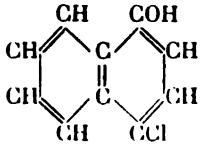


Ce phénol cristallise dans l'alcool étendu en longues aiguilles blanches, fusibles sans décomposition à 121°.

Le dosage du brome dans ce composé a donné les résultats suivants, trouvé : Br, 35.87 et 35.70 — calculé pour $C^{10}H^6BrOH$: Br, 36.07.

Le bromo-4-naphtol-1 fournit facilement une combinaison picrique cristallisant dans le chloroforme en aiguilles orangées fusibles à 169°.

Chloro-4-naphtol-1.



a été obtenu par oxydation du bromure de parachloronaphtylmagnésium.

Ce corps cristallise dans l'alcool étendu en aiguilles longues et soyeuses, fusibles sans décomposition à 116-117°.

Le dosage du chlore a donné le résultat suivant, trouvé : Cl, 19.60 — calculé pour $C^{10}H^6Cl$-OH : Cl, 19.88.

La combinaison picrique du chloro-4-naphtol-1 est en aiguilles orangées, et fond à 171°.

Les deux phénols précédents donnent les réactions colorées suivantes :

1° En solution alcoolique avec le perchlorure de fer : coloration rouge violacé,

2° En solution alcoolique avec l'hypochlorite de sodium : coloration rose violacée :

3° En solution chloroformique avec la potasse à chaud : coloration bleue.

(Faculté des sciences de Poitiers.)

N° 12. — Sur quelques combinaisons du bismuth avec les acides oxybenzoïques ; par M. Paul THIBAULT.

Au cours des recherches que nous avons entreprises sur les composés de l'oxyde de bismuth avec les acides oxybenzoïques, nous avons pu préparer, à l'état cristallisé, quelques nouveaux sels de ce métal. Ce sont les paroxybenzoate, β-résorcylate et oxysalicylate de bismuth.

Paroxybenzoate de bismuth. — Nous avons essayé de l'obtenir en partant de l'acide organique et de l'oxyde de bismuth pur préparé d'après la méthode que nous avons précédemment décrite (1); des expériences répétées nous ayant montré qu'il est impossible d'avoir un sel pur quand on opère par double décomposition. Par exemple, il reste toujours de l'acide azotique dans le précipité obtenu en traitant de l'azotate de bismuth par du paroxybenzoate de sodium.

L'oxyde hydraté est sans action à froid et à chaud sur l'acide paroxybenzoïque, il n'en est pas de même pour l'oxde anhydre. On traite dans un matras cet oxyde anhydre, à la température du B.-M. en présence d'eau, par un excès d'acide tel que la solution aqueuse d'acide soit saturée à la température de l'expérience; dès que les aiguilles jaunes d'oxyde anhydre ont disparu, ce dont on s'assure par un examen microscopique, on fait passer le tout dans une capsule et on évapore à sec. Après dessiccation complète et refroidissement, le produit est lavé complètement à l'éther rigoureusement anhydre. C'est une poudre blanche formée d'aiguilles transparentes que la plus faible trace d'eau suffit à décomposer.

Les chiffres donnés par l'analyse conduisent à la formule $(C^7H^5O^3)^3Bi$. Trouvé : C, 40.53, 40.42 et 40.60; H, 2.30, 2.19 et 2.25; Bi, 33.49, 33.68 et 33.62; O (par diff.), 23.68, 23.71 et 23.53 — calculé pour $(C^7H^5O^3)^3Bi$: C, 40.71; H, 2.42; Bi, 33.60. O, 23.27.

Ce sel de bismuth est décomposé par tous les dissolvants ordinaires sauf l'éther anhydre, et le métal est totalement déplacé de sa

(1) THIBAULT, *Bull. Soc. chim.*, t. **25**, p. 155.

combinaison par les alcalis, il est soluble dans les acides minéraux avec séparation d'acide paroxybenzoïque, et se décompose sans fondre vers 215° en dégageant du phénol.

Métoxybenzoate de bismuth. — Il se forme dans les mêmes conditions que le précédent, mais il n'a pu être obtenu à l'état de pureté, étant décomposé par tous les dissolvants, même l'éther anhydre.

β-résorcylate de bismuth. — L'acide β-résorcylique n'attaque pas l'oxyde de bismuth hydraté, pour le préparer on traite au B.-M. l'oxyde anhydre par un excès d'acide, au bout de quelques heures, la réaction est terminée, on lave alors à l'alcool ou à l'eau bouillante puis on sèche dans le vide sulfurique ou à l'étuve à + 110°.

Le corps obtenu répond à la formule $C^7H^5O^5Bi$, ayant donné à l'analyse les chiffres suivants. Trouvé : C, 22.25 et 21.99; H, 1.03 et 1.15; Bi, 54.90 et 54.55; O (par diff.), 21.82 et 22.31 — calculé pour $C^7H^5O^5Bi$: C, 22.28; H, 1.29; Bi, 55.17; O, 21.26.

C'est une poudre blanche formée de petites aiguilles transparentes, insolubles dans l'eau, les dissolvants ordinaires, solubles dans les acides minéraux avec mise en liberté de l'acide, mais insoluble dans les alcalis qui la décomposent en donnant de l'oxyde de bismuth. Chauffée à 208° elle se décompose sans fondre, sa densité à + 16° est 2.62

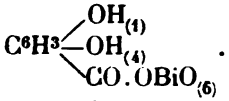
Sa formule développée devra donc s'écrire $C^6H^3\begin{cases}OH_{(1)}\\OH_{(3)}\\CO.O.BiO_{(4)}\end{cases}$.

Oxysalicylate de bismuth. — Ce sel se prépare comme le précédent, en faisant agir l'acide oxysalicylique sur l'oxyde anhydre, car l'oxyde hydraté est sans action à froid et à chaud.

Le corps obtenu, après lavage à l'eau ou à l'alcool, est une poudre cristalline blanc jaunâtre donnant à l'analyse les chiffres suivants. Trouvé : C, 22.19 et 22.15; H, 1.05 et 1.15; Bi, 54.25 et 54.07; O (par diff.), 22.51 et 21.75 — calculé pour $C^7H^5O^5Bi$: C, 22.28; H, 1.29; Bi, 55.17; O, 21.26.

Ce sont de petites aiguilles transparentes, blanc jaunâtre, insolubles dans les dissolvants ordinaires, solubles dans les acides minéraux, décomposés par les alcalis, mais non dissociées par l'eau, se décomposant sans fondre vers + 200°. Leur densité à + 16° est 3,03.

C'est un sel de bismuth dont la formule développée est



En résumé, nous avons pu préparer le paraoxybenzoate, le β-résorcylate et l'oxysalicylate de bismuth cristallisés, qui ont tous trois les propriétés des sels de bismuth, et il est à remarquer qu'ils ne peuvent se préparer qu'à partir de l'oxyde anhydre, l'oxyde hydraté étant inattaqué. De plus, une propriété de deux de ces sels est à signaler, c'est la stabilité vis-à-vis de l'eau de l'oxysalicylate et du β-résorcylate, que nous pensons devoir attribuer à la présence dans la molécule de deux fonctions phénoliques.

(Travail fait au laboratoire de pharmacie chimique de l'École de pharmacie de Paris.)

N° 13. — Recherches sur la formation des azoïques. Réduction des éthers-oxyde-o.-nitrobenzyliques ;

par **M. P. FREUNDLER.**

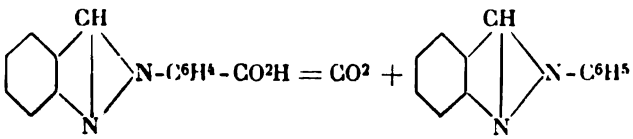
L'étude des azoïques mixtes dont je m'occupe depuis quelque temps, m'a conduit à examiner plus spécialement la réduction des dérivés nitrés ortho-substitués. J'ai indiqué d'une façon succincte (*Bull. Soc. chim.* (3), t. **27**, p. **1113** ; t. **29**, p. **742**), que l'alcool o.-nitrobenzylique se comportait d'une façon anormale lorsqu'on le soumettait à l'action de la poudre de zinc et de la soude en solution alcoolique. En effet, les fonctions NO^2 et CH^2OH réagissent l'une sur l'autre en se réduisant ou s'oxydant mutuellement, de sorte qu'on se trouve en présence de réactions complexes qui ne permettent pas de tirer une conclusion en ce qui concerne la formation des azoïques. C'est pourquoi j'ai abandonné provisoirement l'alcool o.-nitrobenzylique pour étudier la réduction de ses éthers ; la stabilité bien connue des éthers-oxydes vis-à-vis des alcalis semblait, en effet, devoir me garantir des réactions secondaires observées dans le cas de l'alcool.

Or il n'en a été rien ; contrairement à mes prévisions, les éthers-oxydes o.-nitrobenzyliques sont hydrolysés par la soude alcoolique ; ils fournissent, par conséquent, de l'alcool o.-nitré, lequel se transforme pour son propre compte en donnant naissance à des produits acides. Toutefois, une partie de l'éther nitré échappe à l'hydrolyse, ou du moins, cette partie est réduite avant d'être saponifiée, et dès lors, le groupement éther-oxyde retrouve sa stabilité ordinaire ; de sorte que l'on obtient malgré tout une cer-

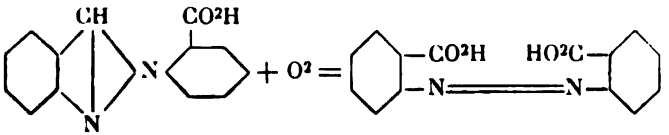
taine quantité de produits neutres consistant principalement en éther aminé et en éther azoïque (1).

Il est à remarquer que parmi ces produits, on ne trouve pas l'alcool o.-azobenzylique qui se forme dans la réduction de l'alcool nitré (2). Comme cet azoïque n'est pas attaqué par les alcalis, on est obligé d'en conclure qu'au moment de la saponification, le groupement alcoolique se trouve dans une sorte *d'état naissant* dans lequel il est particulièrement altérable.

Quant aux acides, ils sont constitués en majeure partie par de l'acide anthranilique et de l'acide indazyl-o.-benzoïque; la constitution de ce dernier découle des deux faits suivants: Chauffé dans le vide, il perd CO^2 et se transforme en phénylindazol



Oxydé par l'acide chromique en solution acétique, il fournit de l'acide o.-azobenzoïque

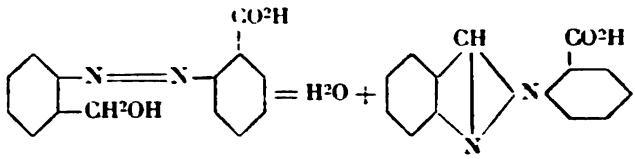


Ces deux réactions suffisent pour démontrer l'existence du noyau indazylique et la position du groupement CO^2H. Quant à la formation de cet acide indazyl-o.-benzoïque, on pourrait l'expliquer très simplement en admettant l'existence intermédiaire d'un acide azoïque mixte, à fonction alcoolique et acide, qui se déshydrate-

(1) Ce fait de la saponification d'un éther-oxyde par les alcalis n'est pas, à vrai dire, absolument nouveau. MM. Stœrmer et Kahlert ont signalé en effet que l'anisol et le phénétol étaient hydrolysés par chauffage avec de la potasse alcoolique (*D. ch. G.*, t. 34, p. 1812). D'autre part, j'ai constaté récemment que l'acétal o.-nitrobenzoïque se comportait, à un moindre degré, d'une façon analogue et fournissait par réduction alcaline une certaine quantité d'acide anthranilique.

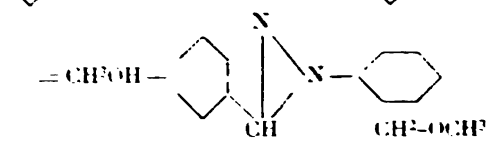
(2) Cet alcool se transforme en alcool indazyl-o.-benzylique lorsqu'on cherche à le distiller dans le vide. C'est pourquoi son existence m'avait échappé lors de mes premières recherches (*C. R.*, t. 136, p. 370).

rait dans le cours de la réaction, suivant un processus déjà signalé (*Bull. Soc. chim.*, t. **29**, p. 742.) :



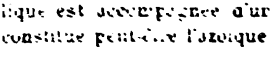
L'existence de cet azoïque mixte, n'est d'ailleurs pas purement hypothétique : j'ai pu isoler en effet parmi les produits de réduction de l'alcool o.-nitrobenzylique, une petite quantité d'un acide rouge possédant la composition centésimale de l'acide-alcool en question (*C. R., loc. cit.*). Je me réserve d'ailleurs d'en démontrer synthétiquement la constitution.

Cette transformation en indazols des azoïques à fonction alcool orthosubtituée, se retrouve également chez les éthers-oxydes méthyliques et éthyliques. En effet, lorsqu'on cherche à distiller ces derniers dans le vide, on constate qu'ils se décomposent à peu près quantitativement en éther indazylique (1) et en alcool méthylique ou éthylique :



Il est singulier que cette tendance à la formation du noyau indazylique soit assez forte pour provoquer l'élimination d'une molécule d'alcool. J'ai d'ailleurs constaté depuis que l'acétal o.-azobenzoïque se décomposait également à la distillation, tandis que l'isomère para peut être rectifié dans le vide sans la moindre altération.

(1) Le dérivé indazylique est accompagné d'une très petite quantité d'un produit rougeâtre, qui constitue peut-être l'azoïque



correspondant à l'azobenzylméthane qui se forme dans la distillation de l'alcool benzène-azobenzylique (*Bull. Soc. chim.*, t. **29**, p. 742).

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

J'ai utilisé pour ces recherches l'éther o.-nitrobenzylméthylique et son homologue éthylique ; le premier de ces composés a été préparé par la méthode de M. Thiele en faisant agir le méthylate de sodium sur le chlorure d'orthonitrobenzyle (*Ann. Chem.*, t. **305**, p. 109) ; le second a été retiré des eaux-mères de la préparation des o.o.-dinitrostilbènes (Bischoff, *D. ch. G.*, t. **21**, p. 2072).

Réduction de l'éther o.-nitrobenzylméthylique. — 57 gr. d'éther nitré sont dissous dans 250 cc. d'alcool et additionnés d'une solution de 25 gr. de soude caustique dans 50 cc. d'eau. Le mélange est chauffé au bain-marie, agité énergiquement, et additionné peu à peu de poudre de zinc tamisée. Une fois que la réaction est amorcée, il n'est plus nécessaire de chauffer, car chaque addition de zinc provoque une ébullition assez vive. On arrête l'opération lorsque la liqueur, primitivement rouge foncé, est à peu près décolorée, et qu'il commence à se dégager de l'hydrogène.

Après refroidissement on essore sur un entonnoir de porcelaine, on lave le résidu de zinc et d'oxyde avec de l'alcool tiède et on chauffe quelque temps la liqueur au bain-marie avec un léger excès d'oxyde jaune de mercure (40 gr.), afin de transformer complètement les hydrazoïques en azoïques. La solution filtrée est ensuite débarrassée de l'alcool par distillation au bain de sel, puis le résidu est additionné de 300 cc. d'eau et épuisé 3 ou 4 fois par l'éther.

L'extrait éthéré ayant été séché sur du sulfate de soude anhydre, on chasse l'éther par distillation, et on traite le résidu (environ 15 gr.) par de l'acide chlorhydrique dilué (5 0/0), froid, qui dissout l'*éther-oxyde o.-aminobenzylméthylique* (5 gr.) en laissant un résidu résineux rougeâtre. L'éther aminé a été caractérisé par son *oxalate* qui f. à 124°,5 (Thiele, *loc. cit.*).

Quant à la résine rouge, elle ne se dissout plus intégralement dans l'éther ; la partie soluble est constituée par l'*éther azoïque* (environ 5 gr.), qu'on purifie par des cristallisations dans la ligroïne légère (Eb. 50-60°) ; la partie insoluble dans l'éther se dissout dans l'acide chlorhydrique concentré avec une coloration jaune, se reprécipite par addition d'ammoniaque, et possède toutes les propriétés de l'o.-benzylène-imine. On sait que cette dernière substance se forme dans l'action des acides sur l'éther o.-aminobenzylique.

Le résidu du 1er épuisement, qui renferme les produits acides, est additionné de quelques morceaux de glace, puis sursaturé par

l'acide chlorhydrique. Le précipité résineux qui se forme est épuisé par l'éther, l'extrait éthéré est séché et distillé au bain-marie, et le résidu sirupeux, qui cristallise partiellement, est dissous à chaud dans l'acide sulfurique à 30 0/0. La solution brune ainsi obtenue est versée dans un excès d'eau, et fournit un précipité d'*acide indazylbenzoïque* qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool faible en présence de noir animal (1).

Enfin, la solution chlorhydrique, filtrée de la résine acide, est neutralisée par la soude, et additionnée d'acide acétique et d'acétate de cuivre ; il se forme un précipité verdâtre d'anthranilate de cuivre (9 gr. environ) qu'on essore, qu'on lave à l'eau, et qu'on décompose ensuite par l'hydrogène sulfuré. On obtient ainsi 6 gr. d'*acide anthranilique* f. à 144°.

Réduction de l'éther o.-nitrobenzyléthylique. — L'opération a été conduite comme il a été dit plus haut, à cette différence près, que j'ai soumis à la distillation dans le vide le mélange des produits neutres extraits par l'éther. J'ai pu isoler ainsi une certaine quantité d'éther aminé, mais le résidu s'est décomposé en donnant naissance à l'éther indazylique correspondant, de sorte que je n'ai pas pu étudier l'azoïque.

L'éther o.-aminobenzyléthylique a été transformé dans son *chloroplatinate* que j'ai analysé : 0^{gr},5696 de sel séché à froid dans le vide sec ont fourni 0^{gr},1571 de platine, soit 27.58 0/0 (calculé pour $(C^9H^{13}NO.HCl)^2PtCl^4$, 27.71).

Quant aux acides, je me suis borné à rechercher l'acide anthranilique que j'ai caractérisé par son sel de cuivre et son point de fusion.

Ether o.-azobenzylméthylique

$$CH^3O\text{-}CH^2\text{-}C^6H^4\text{-}N{=}N\text{-}C^6H^4\text{-}CH^2\text{-}OCH^3.$$

— Ce composé est extrêmement soluble dans tous les liquides organiques et ne peut être recristallisé que dans l'éther de pétrole léger ; il se présente sous la forme de beaux prismes rouges qui fondent vers 68-68°,5.

Analyse. — 0^{gr},3979 de subst. ont donné : 1^{gr},0381 CO^2 et 0^{gr},2366 H^2O ; 0^{gr},3893 de subst. ont fourni 36^{cc},2 d'azote (T = 20°,5, H = 756^{mm},4). — Soit en centièmes, trouvé : C, 71.15 ; H, 6.61 ; N, 10.51 — calculé pour l'éther diméthylique $C^{16}H^{18}N^2O^2$ C,

(1) Je renvoie à un prochain mémoire la description de cet acide dont l'étude n'est pas encore complètement terminée.

71.11 ; H, 6.67 ; N, 10.37 — calculé pour l'éther monométhylique $C^{15}H^{16}N^2O^2$ C, 70.31 ; H, 6.25 ; N, 10.94 (1).

Transformation en éther o.-indazylbenzylméthylique — 1 gr. d'azoïque a été chauffé vers 200° dans le vide jusqu'à élimination de l'alcool et décoloration presque complète ; le résidu a été distillé, puis dissous dans l'acide chlorhydrique et transformé en *chloroplatinate* ; ce dernier fond en se décomposant vers 205°.

Analyse. — 0gr,5701 de subst. ont donné : 0gr, 1244 de Pt, soit 21.82 0/0 (calculé pour $(C^{15}H^{14}N^2O.HCl)^2.PtCl^4$, 21.95 0/0).

(Laboratoire de 2e année. Institut de chimie appliquée de la Faculté des sciences de Paris).

N° 14. — Recherches comparatives sur les essences de géranium de Cannes ; par MM. P. JEANCARD et C. SATIE.

Nous avons précédemment montré l'influence des variations atmosphériques sur la composition des essences obtenues par la distillation de la fleur et des feuilles de l'oranger (*Citrus bigaradia, Risso*) (2). Des observations faites pendant une durée de trois années ont mis en lumière ce fait qu'une élévation de température au mois de mai, époque de la distillation, augmente la quantité d'essence contenue dans la fleur et les feuilles de l'oranger et que l'abaissement de température a pour conséquence une accélération de l'éthérification et une diminution de la proportion des alcools libres.

Nous avons mené parallèlement à nos études sur le néroli et le petit grain, celle de l'influence des variations atmosphériques sur la composition de l'essence de géranium et nous rendons compte aujourd'hui de nos résultats.

La culture du *Pelargonium odoratissimum* est faite aux environs de Cannes de la manière suivante. Généralement, il n'est fait qu'une seule coupe par an, du 20 août à la fin de septembre. A ce

(1) J'ai fait également un dosage de méthoxyle dans ce composé afin de démontrer que j'avais bien un diéther et non pas un éther-alcool

$$CH^2OH.C^6H^4.N^2.C^6H^4.CH^2OCH^3,$$

lequel aurait donné naissance par distillation au même éther indazylique. Bien que ce dosage ne m'ait fourni qu'un résultat approché (1.83 au lieu de $2OCH^3$), il vient néanmoins confirmer la formule ci-dessus avec laquelle concordent d'ailleurs absolument les chiffres de carbone, d'hydrogène et d'azote.

(2) P. JEANCARD et C. SATIE, *Bull. Soc. chim.* (3), t. 23, p. 37 ; t. 25, p. 516 ; t. 29, p. 992 et 1088.

moment, le cultivateur prélève des boutures qui, conservées en pépinières, seront piquées en pleine terre après la période des fortes pluies, c'est-à-dire en mars-avril. Le sol sur lequel se fait cette culture appartient au terrain archéen et est principalement constitué de quartz, felspath, mica et par suite sans quantité appréciable de calcaire. L'engrais humain est le seul engrais employé et encore parcimonieusement.

Dans les années normales, c'est en septembre que se fait la distillation de la plante entière (sans les racines). Cette année, la végétation ayant été retardée par le refroidissement brusque survenu en avril, c'est en octobre que l'on a distillé le plus d'herbes.

Nous n'avons donc qu'à indiquer sommairement les variations atmosphériques depuis le mois d'avril jusqu'à la récolte.

En examinant chaque année séparément, on fait les observations suivantes. En 1901, augmentation régulière de l'humidité journalière d'avril en août; les températures de la journée et de la nuit suivent les mêmes variations. En 1902, l'humidité journalière est maxima en juillet ; la température de la journée est maxima en août ; celle de la nuit passe par un minimum en mai et par un maximum en août.

En 1903, l'humidité passe par un léger minimum en juin et par un maximum en août; la température de la journée croît régulièrement tout en restant inférieure à la normale; son maximum est en juillet au lieu d'être en août. En septembre et en octobre la température de la journée décroît mais tout en restant au-dessous de la normale. La température de la nuit est inférieure à la normale jusqu'au mois de septembre. Au mois d'avril, c'est-à-dire au moment du piquage des boutures, la température de la nuit est descendue plusieurs fois à — 3°, tandis qu'en avril 1901 et 1903 le minimum observé a été de + 4°. Pour la période d'avril à la fin d'août, l'humidité moyenne de la journée augmente régulièrement de 1901 à 1903; celle de la nuit est plus grande en 1902 et plus faible en 1903.

La température moyenne de la journée est à peu près la même pour les cinq mois considérés pendant ces trois années et la température de la nuit diminue de 1901 à 1903.

Le nombre des jours « beau temps, ciel clair » diminue de 1901 à 1903.

Pour les mois de septembre et octobre, l'humidité est plus faible en 1903, la température de la journée est plus élevée en 1903 et celle de la nuit plus élevée en 1901 et plus faible en 1903.

Les échantillons ont été prélevés chaque semaine de la même façon que pour nos recherches sur le néroli et le petit grain. La distillation a duré du 7 septembre au 10 octobre en 1901, du 8 septembre au 11 octobre en 1902 et du 1er septembre au 23 octobre en 1903. Comme nous l'avons déjà dit, en 1903, la majeure partie des herbes a été distillée en octobre et en 1901-1902 en septembre.

Nous allons passer en revue les différentes constantes des échantillons obtenus par semaine et pour plus de commodité nous numéroterons les semaines à partir du 1er septembre.

Poids spécifique. — Le poids spécifique moyen diminue régulièrement de 1901 à 1903; on avait déjà constaté une pareille diminution du poids spécifique pour le néroli. Pour une même année, il est à peu près constant pendant toute la campagne ainsi que le montrent les chiffres suivants déterminés à 15°.

	1901.	1902.	1903.
1re semaine	»	»	0,8968
2e —	0,8990	0,8976	0,8958
3e —	0,8990	0,8976	0,8968
4e —	0,8980	0,8976	0,8968
5e —	0,8990	0,8976	0,8968
6e —	»	»	0,8968
7e —	»	»	0,8968
8e —	»	»	0,8968

Pouvoir rotatoire. — Le pouvoir rotatoire ne présente que de faibles variations d'une année à l'autre :

	1901.	1902.	1903.
1re semaine	»	»	— 9°30′
2e —	—9° 4′	— 9° 40′	—9,10
3e —	—9,8	—9,40	—9,8
4e —	—9,44	—9,40	—9,6
5e —	—9,44	—9,30	—9,10
6e —	»	»	—9,12
7e —	»	»	—9,20
8e —	»	»	—8,50

Solubilité. — En 1903, la solubilité moyenne dans les alcools à 70° et 65° est un peu plus faible. La solubilité est moins élevée les premières semaines; à la huitième, il y a un léger dépôt de paraffines avec un excès d'alcool à 70° et à 65°.

	ALCOOL A 70°.			ALCOOL A 65°.			ALCOOL A 60°.
	1901.	1902.	1903.	1901.	1902.	1903.	1903.
1re semaine.....	»	»	2	»	»	3	6
2e —	1,8	1,7	2	2,8	2,9	2,8	6
3e —	1,7	1,7	2	2,9	2,9	3	6
4e —	1,8	1,7	2	2,6	2,9	3	6
5e —	1,7	1,7	1,8	2,8	2,9	2,8	6
6e —	»	»	1,8	»	»	2,9	6
7e —	»	»	1,8	»	»	2,9	6
8e —	»	»	1,8	»	»	3	8

Viscosité. — La viscosité moyenne est plus élevée en 1903 et plus faible en 1901. Elle varie peu d'une semaine à l'autre pour les années 1901 et 1902, tandis qu'elle est très variable en 1903 :

	VISCOSITÉ APPARENTE.			VISCOSITÉ SPÉCIFIQUE.		
	1901.	1902.	1903.	1901.	1902.	1903.
1re semaine.....	»	»	157°	»	»	175°
2e —	146°	141°	159	162°	157°	177
3e —	146	140	151	162	156	168
4e —	146	145	162	162	161	180
5e —	145	140	166	162	156	185
6e —	»	»	164	»	»	183
7e —	»	»	174	»	»	194
8e —	»	»	174	»	»	194

Acidité. — L'acidite moyenne diminue légèrement de 1901 à 1903. Elle a tendance, pour 1903, à diminuer du commencement à la fin de la campagne.

	1901.	1902.	1903.
1re semaine	»	»	2.80
2e —	3.5	2.80	2.24
3e —	3.0	2.80	1.96
4e —	2.5	2.80	1.96
5e —	3.5	2.80	1.68
6e —	»	»	1.68
7e —	»	»	1.40
8e —	»	»	1.40

Indice de saponification. — L'indice de saponification moyen est légèrement plus élevé en 1902 et plus faible en 1903. Ces diffé-

rences très faibles ne permettent de tirer aucune conclusion légitime si ce n'est au sujet de sa constance d'une année à l'autre :

	1901.	1902.	1903.
1re semaine	»	»	53.9
2e —	52.5	52.5	46.9
3e —	52.5	56.0	53.0
4e —	53.9	56.7	52.5
5e —	53.9	52.5	50.0
6e —	»	»	50.4
7e —	»	»	49.7
8e —	»	»	50.4

Indice de saponification après acétylation. — Les différences sont également très faibles pour les valeurs moyennes annuelles de l'indice de saponification après acétylation. Cependant, pour la troisième semaine de 1903, on a trouvé le chiffre de 203, très faible par rapport aux autres. Cette diminution se trouve expliquée par ce fait que les nuits de cette semaine ont été très froides relativement à celles des semaines précédentes ou suivantes. Cette diminution de l'indice après acétylation correspond à une diminution de la viscosité.

	1901.	1902.	1903.
1re semaine	»	»	220.5
2e —	225.4	224.0	222.6
3e —	221.2	226.1	203.0
4e —	224.0	226.1	218.4
5e —	224.0	222.6	224.0
6e —	»	»	217.0
7e —	»	»	228.2
8e —	»	»	227.5

Alcools. — La teneur moyenne par année en alcools libres ou combinés suit naturellement la même variation que les indices de saponification.

	ALCOOLS TOTAUX 0/0.			ALCOOLS LIBRES 0/0.			ALCOOLS COMBINÉS 0/0.		
	1901.	1902.	1903	1901.	1902.	1903.	1901.	1902.	1903.
1re semaine	»	»	72,66	»	»	58,60	»	»	14,06
2e —	74,60	74,04	73,48	61,12	60,38	61,18	13,48	13,66	12,30
3e —	73	74,87	65,85	59,40	60,24	51,80	13,60	14,63	14,05
4e —	74,01	74,87	71,82	59,92	60,05	57,90	14,12	14,82	13,92
5e —	74,01	73,48	74,01	60,19	59,53	59,09	13,85	13,95	14,95
6e —	»	»	71,27	»	»	57,97	»	»	13,30
7e —	»	»	75,61	»	»	61,34	»	»	13,27
8e —	»	»	75,43	»	»	61,95	»	»	13,48

Nous avons en sus déterminé la teneur en citronnellol au moyen du procédé à l'acide formique cristallisable, procédé indiqué par MM. les chimistes de la maison Schimmel. L'échantillon moyen de 1901 contenait 38.27 0/0 de citronnellol et celui de 1902, 40 0/0. Voici la teneur en citronnellol pour l'essence de 1903, par semaines :

1re	semaine	37.09 %
2e	—	38.27
3e	—	43.02
4e	—	39.45
5e	—	37.53
6e	—	38.73
7e	—	37 53
8e	—	39.21

Il est à remarquer que le chiffre maximum (43.02 0/0) est donné par la troisième semaine, semaine qui se trouve caractérisée par un abaissement de la température de la nuit. Des nuits froides entravent donc la formation du géraniol et favorisent celle du citronnellol.

Conclusions. — Nous pouvons conclure de la façon suivante sur l'influence des variations atmosphériques sur l'essence contenue dans les feuilles du *Pelargonium odoratissimum*. Les nuits froides diminuent la proportion des alcools. Mais cette diminution en alcools n'est pas, comme pour le néroli et le petit grain, compensée par une éthérification plus active. C'est donc une diminution de la quantité d'essence contenue dans la feuille. Mais si la proportion des alcools totaux diminue et si la teneur en alcools éthérifiés reste constante, la proportion des deux alcools terpéniques, géraniol et citronnellol, varie : la teneur en géraniol diminue, tandis que celle du citronnellol augmente par rapport au poids de l'essence.

Les différentes constantes physiques de l'essence de géranium n'évoluent qu'entre de très faibles limites ainsi que le montrent les chiffres de trois années contenus dans le présent travail. La proportion des alcools éthérifiés est sensiblement constante. La proportion moyenne des alcools totaux d'une campagne à une autre ne subit que de très légères variations. On ne remarque de différence dans la teneur en alcools totaux que pour des échantillons isolés, distillés avec des herbes coupées après une période de nuits froides.

Par ces trois études poursuivies pendant trois années succes-

sives, sur les essences de néroli, de petit grain et de géranium, nous pensons avoir suffisamment montré quelle est, d'une manière générale, l'influence des variations atmosphériques sur la composition de ces essences. La conclusion est la même et peut être formulée ainsi : à un abaissement de la température de la nuit correspond toujours une diminution de la teneur en alcools libres; pour les essences de néroli et de petit grain, cette diminution des alcools libres est compensée par une éthérification plus active; pour l'essence de géranium, cette diminution porte uniquement sur le géraniol, le citronnellol, au contraire, augmentant légèrement.

(Travail fait au laboratoire de recherches de la maison Jeancard fils, à Cannes.)

N° 15. — Action de l'isocyanate de phényle sur quelques alcools univalents (I); par M. A. BLOCH.

Hoffmann fut le premier qui étudia l'action de l'isocyanate de phényle sur les alcools (1); il obtint ainsi les phényluréthanes méthylique, éthylique, propylique, amylique; plus tard, Wilm et Wischin (2) préparèrent la phényluréthane éthylique par l'action de l'aniline sur l'éther chlorocarbonique; ils en étudièrent les propriétés, constatèrent que l'aniline donnait de la diphénylurée et de l'alcool, l'eau de baryte de l'aniline, de l'acide carbonique et de l'alcool; la potasse qui avait d'abord une action identique à la précédente donna ensuite de la diphénylurée (3); chauffée en tube scellé avec de l'ammoniaque, elle donne de l'urée, de l'aniline et de l'alcool.

En 1870 Hoffmann (4) reprenant les expériences des auteurs précédents, les confirmait et obtenait de plus, par action de l'anhydride phosphorique, de l'isocyanate de phényle; enfin, Weddige (5), Hentschell (6), Paal Ottin (7) obtinrent de l'éthylphényluréthane par différents procédés et en étudièrent également quelques propriétés.

(1) *Lieb. Ann. Ch.*, t. **74**, p. 16.

(2) *Ibid.*, t. **147**, p. 157.

(3) J'ai étudié l'action de la potasse au 10e et à parties égales sur l'éthylphénylurethane et n'ai pu obtenir de diphénylurée; le résultat de l'action a toujours été de l'aniline, de l'acide carbonique et de l'alcool.

(4) *D. ch. G.*, 1870, t. **3**, p. 654.

(5) *Journ. f. prakt. Ch.*, 2e série, 1874, t. **10**, p. 207.

(6) *Ibid.*, 2e série, 1888, t. **27**, p. 499.

(7) *D. ch. G.*, 1898, t. **23**, p. 2590.

D'autre part pendant que Hentschell (1) et Nölting (2) étudiaient la phényluréthane méthylique, Römer (3), Gumpert (4) Spica et Varda (5), Mylius (6) préparaient les composés correspondants des alcools propylique, isopropylique et isobutylique, tant par action de l'isocyanate de phényle sur les alcools que par celle de l'aniline sur les éthers chlorocarboniques.

Enfin d'autres auteurs ont étudié l'action de l'isocyanate de phényle sur des alcools di, tri, tétratoniques et M. Lambling (7) s'est plus particulièrement occupé des alcools à fonctions multiples.

Je me suis proposé d'étudier l'action de l'isocyanate de phényle sur des alcools à nombre d'atomes de carbone assez élevé, de voir si cette action se faisait dans les mêmes conditions que pour les termes inférieurs, et si les propriétés des corps obtenus étaient identiques à celles de l'éthylphényluréthane. Je me suis adressé, sauf pour la cholestérine. à des alcools de la série saturée.

Octyl-phényluréthane normale primaire.

$$CO\begin{cases} OC^8H^{17} \\ NHC^6H^5 \end{cases}.$$

J'ai obtenu, presque en même temps que M. Bouveault (8), l'octyl-phényluréthane primaire par action directe de l'isocyanate de phényle sur l'alcool octylique normal (Point d'ébul. 190-191°). L'élévation de température est considérable (15 à 98°) et l'on obtient, après lavage à l'éther de pétrole et cristallisation dans l'alcool, des prismes allongés, incolores, fondant à 69°, solubles dans l'alcool, l'éther, le benzène, le chloroforme, très peu solubles dans l'éther de pétrole, insolubles dans l'eau. Le rendement net a été de 60 0/0. — *Analyse*. Trouvé : C, 71.81 et 71.93 ; H, 9.48 et 9.29 ; N, 5.86 et 5.80 — calculé pour $CO<\begin{matrix} OC^8H^{17} \\ NHC^6H^5 \end{matrix}$: C, 72.28 ; H, 9.23 ; N, 5.62.

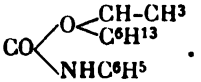
Chauffée brusquement dans un tube à essais, elle se décompose en diphénylurée et produits de décomposition de l'alcool octylique; en tube scellé à 200°, elle se décompose partiellement ; il se dégage de l'acide carbonique, et on retire du tube, avec la majeure partie

(1) *Ibid.*, 1885, t. **18**, p. 978.
(2) *Ibid.*, 1888, t. **21**, p. 3155.
(3) *Ibid.*, 1873, t. **6**, p. 1103.
(4) *Journ. f. prakt. Ch.*, 2e série, 1885, t. **32**, p. 279.
(5) *Gazz. chim ital.*, 1887, t. **17**, p. 167.
(6) *D. ch. G.*, 1872, t. **5**, p. 973.
(7) *Bull. Soc. chim.*, 1898, t. **1er**, p. 771 et 777
(8) *Comptes rendus*, avril 1903.

du produit primitif, de l'aniline et des produits de décomposition.

L'ammoniaque en tube scellé à 180° donne du carbonate d'ammoniaque, de l'aniline et de l'alcool octylique; l'aniline la décompose faiblement en donnant de la diphénylurée; la majeure partie reste inattaquée.

Octyl-phényluréthane secondaire.



Par action de l'isocyanate de phényle sur l'alcool octylique secondaire provenant de l'huile de ricin (Point d'ébull. 175-177°), j'ai obtenu, quelles que soient les conditions dans lesquelles je me suis placé, un corps liquide brun, refusant de cristalliser même à basse température, se décomposant par l'action de la chaleur, et donnant à froid, au bout de quelques jours, un léger dépôt de diphénylurée. L'élévation de température est presque aussi forte que dans l'opération précédente (18 à 75°).

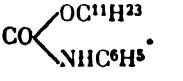
J'ai maintenu le liquide obtenu pendant 26 heures à une température qui a varié entre — 5° et — 19°, puis pendant 4 heures à — 28° sans résultat; le chlorure de méthyle évaporé à la trompe a suffisamment abaissé la température pour rendre le mercure pâteux, mais je n'ai pu obtenir de cristaux.

La chaleur à l'air libre et dans le vide décompose vers 200° l'octyl-phényluréthane secondaire en alcool octylique et isocyanate de phényle; l'appareil est également tapissé de cristaux de diphénylurée et il se fait des produits de décomposition; en tube scellé, l'action ne se fait complètement qu'à la température de 300° et n'est plus la même que dans le cas précédent; il se produit de l'aniline.

L'ammoniaque en tube scellé à 180° donne du carbonate d'ammoniaque, de l'aniline et de l'alcool octylique.

L'eau de baryte, la potasse au dixième sont sans action sur elle; quant à la potasse à parties égales, elle la décompose partiellement en aniline, acide carbonique et alcool octylique.

Undécyl-phényluréthane.



Monsieur le professeur Guérin a bien voulu mettre à ma disposition le peu d'undécanol (1) qu'il possédait; la quantité en était

(1. *Thèse de la Faculté des sciences de Nancy*, juillet 1902.

très faible. Je n'ai pu que préparer la phényluréthane sans en étudier les propriétés.

Ce sont des aiguilles blanches, fondant à 55-55°,5, solubles à froid dans l'éther de pétrole et l'alcool méthylique, plus solubles dans l'alcool, l'éther, la benzine, le chloroforme. Le rendement net n'a été ici que de 38 0/0 à cause des pertes dûes aux dissolvants. — *Analyse.* Trouvé : C, 73.61 et 73.81 ; H, 9.98 et 10.03; N, 5.16 et 5.13 — calculé pour $CO<^{NHC^6H^5}_{OC^{14}H^{23}}$: C, 74.23; H, 9.96; N, 4.81.

Hexadécyl-phényluréthane. (Cétyl-phényluréthane).

$$CO<^{OC^{16}H^{33}}_{NHC^6H^5}.$$

Comme les précédentes, elle a été obtenue par action directe à la température de 100-110° (1); les rendements sont presque théoriques, 90 0/0 de rendement brut, 75 0/0 de rendement net après cristallisation dans l'alcool. — *Analyse.* Trouvé : C, 76.69 et 76.57; H, 10.88 et 10.99 ; N, 4.05 et 3.99 — calculé pour $CO<^{NHC^6H^5}_{OC^{16}H^{33}}$. C, 76.46 ; H, 10.80 ; N, 3.87.

Ce sont des écailles cristallines nacrées blanches fondant à 73°, presques insolubles dans l'éther de pétrole et l'alcool froid, solubles dans l'alcool chaud, l'éther, le benzène, le chloroforme, le sulfure de carbone.

La chaleur est presque sans action sur ce corps. A l'air libre, il entre en ébullition vers 310° et ne distille pas, même si la température extérieure atteint 450°; il y a seulement une très légère décomposition, formation de diphénylurée et d'un corps huileux brun dont je n'ai obtenu que des traces et que je n'ai pu déterminer ; entre 214 et 250°, il distille sans décomposition dans le vide sous une pression de $17^{mm}5$; en tube scellé il n'y a, même à 350°, qu'une très faible décomposition ; la majeure partie reste inaltérée.

L'ammoniaque en tube scellé à 180° donne du carbonate d'ammoniaque, de l'aniline et de l'alcool cétylique.

L'aniline est presque sans action. Quelles que soient la température et les conditions dans lesquelles on opère, que ce soit à l'air libre ou en tubes scellés, il ne se fait que des traces de diphény-

(1) L'alcool cétylique employé fondait à 49-50° après cristallisation dans l'alcool, et a été identifié par l'analyse.

lurée, et il m'a fallu agir sur une assez forte quantité de cétyl-phénylurélhane (9 grammes) pour arriver à isoler un peu d'alcool cétylique.

L'eau de baryte, la potasse au 10e et à parties égales sont sans action sur elle; une solution de deux parties de potasse dans une partie d'eau la décompose en alcool cétylique, aniline et acide carbonique.

L'anhydride phosphorique donne de l'isocyanate de phényle.

Myricyl-phénylurélhane.

$$CO\begin{cases} OC^{30}H^{61} \\ NHC^{6}H^{5} \end{cases}.$$

Je n'ai obtenu que très difficilement et en très petite quantité la myricyl-phénylurélhane (1); elle se décompose immédiatement à la température à laquelle elle se produit; que l'on agisse à l'air libre ou en tubes scellés, à 100 ou à 200°, on retombe toujours sur un mélange sentant très fortement l'isocyanate et duquel on ne retire que l'alcool myricyque primitif.

Il faut, pour arriver à un résultat, ou chauffer entre 60 et 70° l'isocyanate et l'alcool dissous dans du chloroforme ou du tétrachlorure de carbone;

Ou faire fondre l'alcool au bain-marie et y ajouter l'isocyanate; dans ce dernier cas, il se fait immédiatement un dégagement considérable d'acide carbonique, et l'on arrive, par cristallisations successives dans l'éther et l'alcool, à retirer un peu d'un corps fondant d'une façon constante à 91°5; le rendement est toujours inférieur à 7 0/0. — *Analyse.* Trouvé : C, 78.89 et 79.08 ; H, 11.95 et 11.97 ; N, 2.78 et 2.70 — calculé pour $CO\begin{cases} OC^{30}H^{61} \\ NHC^{6}H^{5} \end{cases}$: C, 79.71 ; H, 12.02 ; N, 2.51.

L'ammoniaque en tube scellé la décompose en carbonate d'ammoniaque, aniline et alcool myricyque.

Dans une des préparations faites à l'aide du chloroforme, j'ai pu constater la présence d'aiguilles irisées, fondant entre 40 et 50°, mais existant en trop petite quantité pour que je puisse les purifier complètement, ou les déterminer.

(Travail exécuté dans le laboratoire de pharmacie chimique de Nancy.)

(1) L'alcool employé fondait à 84-85° après cristallisation dans le chloroforme, et a été identifié par l'analyse.

EXTRAITS DES MÉMOIRES FRANÇAIS

Les chaleurs de combustion des composés organiques, considérées comme propriétés additives. Alcools et phénols. Ethers-oxydes. Aldéhydes et cétones ; P. LEMOULT (*C. R.*, t. **137**, p. 515; 5.10.1903).

Sur le calcul de la chaleur de combustion des acides organiques, de leurs anhydrides et des éthers-sels ; P. LEMOULT (*C. R.*, t. **137**, p. 656 ; 27.10.1903).

Sur l'état du carbone vaporisé ; M. BERTHELOT (*C. R.*, t. **137**, p. 589 ; 19.10.1903). — L'auteur a étudié le carbone déposé à l'intérieur des lampes à incandescence ayant fourni un long service, ainsi que celui qui constitue le filament même de ces lampes ou de lampes neuves.

Ces différentes variétés de carbone sont intégralement solubles dans le mélange chaud d'ac. azotique fumant et de chlorate de potasse, elles ne contiennent donc pas de graphite. Le carbone vaporisé à la température la plus basse possible (1200° à 1500°) est donc du carbone amorphe. R. MARQUIS.

Les bleus de Prusse et de Turnbull. Une nouvelle classe de cyanures complexes ; P. CHRÉTIEN (*C. R.*, t. **137**, p. 191; 20.7.1903). — L'auteur a déterminé la composition des bleus de Prusse soluble et insoluble et du bleu de Turnbull. Ces composés se rattachent à un acide bleu, soluble, $Fe^2Cy^6H.3H^2O$ qui se produit dans la décomposition spontanée de l'acide ferrocyanhydrique aux environs de 20°, cet *acide diferrocyanhydrique* donne avec les alcalis la réaction suivante :

$$Fe^2Cy^6H + 4KOH = FeCy^6K^4 + Fe(OH)^3 + 4H^2O.$$

Le bleu de Prusse soluble a pour composition, suivant les conditions de sa préparation,

$$(Fe^2Cy^6)^2KH, 6H^2O \quad \text{ou} \quad (Fe^2Cy^6)^5K^4H, 20H^2O.$$

Les bleus solubles donnent avec les sels métalliques des précipités bleus, le composé barytique possède la formule

$$(Fe^2Cy^6)^6BaK^2H^2, 15H^2O.$$

Le bleu de Prusse insoluble, préparé en présence d'un excès de sel ferrique, a la composition $(Fe^2Cy^6)^3Fe.13H^2O$; le bleu de Turnbull possède la composition $(Fe^2Cy^6)^2Fe,8H^2O$.

R. MARQUIS.

Combinaison du sulfate ferrique avec l'acide sulfurique; **A. RECOURA** (*C. R.*, t. **137**, p. 118; 13.7.1903). — Le sulfate ferrique peut se combiner avec 1 mol. d'acide sulfurique en donnant un *acide ferrisulfurique* analogue à l'acide sulfochromique. Cette combinaison s'obtient facilement en ajoutant de l'acide sulfurique à une sol. concentrée de sulfate ferrique dans l'eau. L'ac. ferrisulfuriqne se dépose sous forme d'une poudre blanche légère qui, lavée à l'acétone et séchée possède la formule

$$Fe^2O^3.3SO^3.SO^4H^2, 8H^2O.$$

Ce composé est soluble dans l'eau; mais, contrairement à ce que l'on observe avec l'acide chromosulfurique, il est immédiatement dédoublé par l'eau en sulfate ferrique et SO^4H^2, ainsi que le montre l'étude cryoscopique des solutions. R. MARQUIS.

Sur une combinaison du sulfate d'aluminium avec l'acide sulfurique; **E. BAUD** (*C. R.*, t. **137**, p. 492; 28.9.1903). — En chauffant une dissolution de sulfate d'aluminium hydraté dans SO^4H^2 à 75 0/0, il se fait un dépôt cristallin et, par refroidissement, la liqueur se prend en masse. Le produit essoré, puis lavé à l'acétone et à l'éther anhydre possède la composition suivante. $Al^2O^3,4SO^3.4H^2O$. C'est une poudre cristalline blanche, très lentement soluble dans l'eau froide. L'auteur pense avoir affaire à un composé complexe analogue aux acides chromosulfurique et ferrisulfurique de M. Recoura. R. MARQUIS.

Action du chlore sur l'acétate de baryum; **A. COLSON** (*C. R.*, t. **137**, p. 660; 27.10.1903). — L'auteur a montré que l'acétate de plomb en sol. acétique se transformait en tétracétate plombique et chlorure sous l'action du chlore (*Bull.* t. **29**, p. 908).

Il n'a pu obtenir de réaction semblable avec l'acétate de baryum. Il se forme, dans ce cas, un acétochlorure de formule

$BaCl.C^2H^3O^2 + C^2H^4O^2$, presqu'insoluble dans l'ac. acétique, ble dans l'eau en se décomposant. Pendant la réaction, il se dé un peu de CO^2 contenant des composés oxygénés du chlore.

R. MARQUIS.

Sur la composition du peroxyde de zinc ; KURILOFF (*C.* t. **137**, p. 618 ; 19.10.1903). — A propos d'une note publiée M. de Forcrand (*C. R.*, t. **134**, p. 601), l'auteur rappelle ses pres travaux sur le peroxyde de zinc (*Journ. Soc. Phys. Ch Russe* t. **32**, p. 180, 1900) qui le conduisent aux conclusions vantes : 1° Les oxydes de M. de Forcrand présentent des for d'oxydation intermédiaires dont la composition dépend des mo de les obtenir. 2° La composition du peroxyde de zinc, ainsi celle du peroxyde analogue de cadmium répond à la form $MO^2M(OH)^2$, ce type étant le seul bien établi actuellement.

R. MARQUIS.

De l'action de l'acide carbonique sous pression sur les ph phates métalliques ; A. BARILLÉ (*C. R.*, t. **137**, p. 566 ; 12. 1903). — Les phosphates tribasiques de potassium, de sodi d'ammonium, de calcium, de baryum et de magnésium, se com nent avec CO^2 sous pression en présence de l'eau, pour don naissance à un phosphate bibasique et au bicarbonate corresp dant ; ces résultats ne sont obtenus qu'après évaporation de la c solution carbonique, dans le vide où à l'étuve à une douce chale Avant cette dissociation finale, il existe, dans la solution, un co posé intermédiaire, peu stable auquel l'auteur donne le nom *carbonophosphate* tribasique. Les formules suivantes expriment formation, puis la dissociation de ce composé :

$$2PO^4M'^3 + 4CO^3H^2 = \underbrace{(PO^4M'^2H)^2 2CO^2 . 2CO^3HM'}_{\text{Carbonophosphate tribasique.}} + 2H^2O,$$

$$(PO^4M'^2H)^2 2CO^2 . 2CO^3HM' = 2PO^4M'^2H + 2CO^3HM' + 2CO^2.$$

Les carbonophosphates ne peuvent exister qu'en dissolution se dissocient plus ou moins rapidement au contact de l'air. Ne pe vent donner des carbonophosphates que les phosphates dont l bases forment des bicarbonates.

Les phosphates dimétalliques des mêmes bases paraissent s combiner à CO^2 sous pression en présence de l'eau en formant u carbonophosphate bibasique : $(PO^4HM'^2)^2 2CO^2$. R. MARQUIS.

Sur quelques combinaisons binaires de l'uranium; **A. COLANI** (*C. R.*, t. **137**, p. 382; 10.8.1903). — Les composés décrits ont été obtenus en partant du chlorure double UCl^2NaCl.

Sulfure US, on chauffe UCl^2NaCl dans un courant de H^2S, de 500° à 1000°, ou on fond le chlorure double avec du proto ou du bisulfure d'étain; tables quadratiques (faces observées *p*, $b^{1/2}$, a^1). — *Séléniure* USe, obtenu par des procédés identiques aux précédents. — *Tellurure* U^4Te^3, on fond à 1000° dans un courant d'H un mélange de UCl^2NaCl et de Na^2Te contenant un grand excès de tellure; tables carrées, noires, à éclat métallique. — *Azoture* U^3Az^2, on chauffe au rouge vif UCl^2NaCl dans un courant de AzH^3 sec, poudre cristalline, éclat métallique. — *Phosphure* U^3P^2, poudre noire cristalline obtenue par fusion de UCl^2NaCl avec du phosphure d'Al, dans un courant d'H. — *Arséniure* U^3As^2, poudre cristalline. — *Antimoniure*, en fondant le chlorure double avec un mélange d'Al et Sb, on obtient un alliage blanc d'argent, en poudre ou en masses spongieuses contenant : U, 42.2; Sb, 57.6 0/0.

R. MARQUIS.

Sur une série de composés du bismuth; **G. URBAIN** et **H. LACOMBE** (*C. R.*, t. **137**, p. 568; 12.10.1903). Les auteurs décrivent une classe nouvelle de nitrates de bismuth, dont la formule générale est $3M''(NO^3)^2.2Bi(NO^3)^3.24H^2O$. Dans cette formule, M'' représente Mg, Zn, Ni, Co ou Mn.

Ces nitrates doubles sont isomorphes avec les nitrates doubles des terres rares et des oxydes de la série magnésienne. On les obtient en dissolvant à chaud, dans le moins possible d'ac. NO^3H ($d = 1.3$) les nitrates simples magnésiens avec le nitrate de bismuth dans les proportions théoriques. Pendant le refroidissement, la cristallisation peut être amorcée par des germes de nitrate double de didyme et de magnésium. Les sels ainsi obtenus sont en cristaux volumineux, déliquescents. Ils s'effleurissent dans l'air sec. Ils sont décomposés par l'eau.

Sel de magnésium. — Incolore; f. à 71°; $D^{16}_{16} = 2.32$.

Sel de zinc. — Incolore; f. à 67°,5 en se décomposant et formant un sous-nitrate de bismuth; $D^{16}_{16} = 2.75$.

Sel de nickel. — Vert; f. à 69°; $D^{16}_{16} = 2.51$.

Sel de cobalt. — Rouge; f. à 58°; $D^{16}_{16} = 2.48$.

Sel de manganèse. — Rose pâle, instable; f. à 43-44°; $D^{16}_{16} = 2.42$.

R. MARQUIS.

Action de l'acide borique sur les iodures ; son emploi pour la séparation de l'iode des iodures en présence des bromures et chlorures ; H. BAUBIGNY et P. RIVALS (*C. R.*, t. **137**, p. 650; 27.10.1903). — L'acide borique déplace, à froid, l'acide iodhydrique des iodures, alors qu'il n'agit qu'à chaud sur les solutions concentrées des bromures et des chlorures. Si l'on fait intervenir l'action oxydante du bioxyde de manganèse hydraté ($2MnO^2H^2O$), l'iode est mis en liberté et peut être séparé par distillation. Il convient d'opérer avec une solution d'acide borique à 10 0/0 et avec une quantité de bioxyde de manganèse convenablement dosée de façon à éviter, d'une part la mise en liberté incomplète de l'iode et d'autre part l'oxydation d'une partie de celui-ci avec formation d'acide iodique. Les auteurs donnent les résultats d'essais permettant de se rendre compte de la précision de la méthode.

R. MARQUIS.

Sur la composition des bronzes préhistoriques de la Charente ; CHESNEAU (*C. R.*, t. **137**, p. 653 ; 27.10.1903).

Sur le dosage du vanadium dans les produits métallurgiques ; Em. CAMPAGNE (*C. R.*, t. **137**, p. 570 ; 12.10.1903). — La méthode proposée par l'auteur repose sur ce fait que l'oxychlorure $VOCl^3$ est réduit en $VOCl^2$ par une ébullition prolongée avec HCl alors que le chlorure ferrique n'est pas altéré ; en transformant les chlorures en sulfates, on obtient du sulfate de divanadyle bleu $V^2O^2(SO^4)^2$ dont on peut déterminer la quantité par titrage au permanganate, celui-ci le transformant en sulfate vanadique $(SO^4)^3V^2O^2$. Lorsque la quantité de fer contenu dans l'échantillon à analyser (acier par ex.) est considérable on en sépare la plus grande partie par agitation à l'éther de la solution fortement chlorhydrique.

R. MARQUIS.

Action de l'acide phosphoreux sur la mannite. Remarque sur le mannide ; P. CARRÉ (*C. R.*, t. **137**, p. 517; 5.10.1903). — L'acide phosphoreux réagit sur la mannite pour donner un éther qui résulte de la combinaison de 2 moléc. d'acide avec 1 moléc. d'alcool, sans qu'il soit possible de constater la formation d'un éther monoacide. L'opération se fait en chauffant le mélange à 125-130° dans le vide (18^{mm}), au bout de 1 heure de chauffe, on arrête, on dissout dans l'eau et sature par la chaux à la phtaléine ; après filtration, la solution, additionnée d'alcool, donne un préci-

pité cristallin du sel $P^2(OH)^2O^2CaO^2(CH^2)^2(CHOH)^4$, correspondant à l'éther $P^2(OH)^4O^2(CH^2)^2(CHOH)^4$.

Si l'on prolonge la chauffe assez longtemps, 100 heures, par exemple, on n'obtient plus l'éther ci-dessus, mais un éther phosphoreux du mannide, ayant pour constitution $P(OH)^2.O.C^6H^3O^3$.

L'auteur remarque que la vitesse d'éthérification du mannide est beaucoup plus faible que celle de la mannite, elle est de l'ordre de la vitesse d'éthérification des alcools secondaires.

Contrairement à l'observation de M. Fauconnier, l'oxychlorure de phosphore réagit sur le mannide vers 50-60°, en dégageant HCl. R. MARQUIS.

Action des composés organomagnésiens mixtes sur les amides. Nouvelle méthode de préparation de cétones; **Constantin BÉIS** (*C. R.*, t. **137**, p. 575; 12.10.1903). — Les amides (sauf la formiamide) réagissent sur les composés organomagnésiens dans le sens exprimé par les équations suivantes, en conduisant ainsi à des cétones:

(1) $$R\text{-}CO\text{-}NH^2 + 2Mg\begin{matrix}R'\\X\end{matrix} = R\text{-}C\begin{matrix}OMgX\\NHMgX\\R'\end{matrix} + R'\text{-}H,$$

(2) $$R\text{-}C\begin{matrix}OMgX\\NHMgX\\R'\end{matrix} + 2H^2O = R\text{-}C\begin{matrix}OH\\NH^2\\R'\end{matrix} + MgX^2 + Mg(OH)^2,$$

(3) $$\begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!\!>\!C\!<\begin{matrix}OH\\NH^2\end{matrix} = R\text{-}CO\text{-}R' + NH^3.$$

Pour 1 moléc. de l'amide on emploie plus de 2 moléc. de composé organomagnésien et l'on chauffe quelques heures au B.-M. Les rendements varient de 20 à 50 0/0 et paraissent d'autant meilleurs que l'amide employée est plus riche en carbone. Ont été mis en œuvre : l'acétamide et l'éthylbromure (ou iodure) de Mg, la propionamide et l'éthylbromure de Mg, la butyramide et le méthyliodure de Mg, l'isovaléramide et l'éthylbromure de Mg, la benzamide et le méthyliodure et l'éthylbromure de Mg. R. MARQUIS.

Préparation des amides secondaires; **J. TARBOURIECH** (*C. R.*, t. **137**, p. 128; 13.7.1903). — L'auteur prépare les amides secondaires soit par la méthode de M. A. Gautier en chauffant les nitriles avec les acides correspondants, soit en traitant les amides primaires par les chlorures d'acides en tubes scellés. Dans la première de ces méthodes, les rendements sont de plus en plus.

faibles à mesure qu'augmente le poids moléculaire des composés. *Dibutyramide normale*, masse cristalline blanche f. à 107°. — *Diisovaléramide*, aig. blanches f. à 94°. — *Divaléramide normale* f. à 100°, sol. dans l'alcool bouillant, très sol. dans l'éther.

R. MARQUIS.

Sur les amides secondaires; TARBOURIECH (*C. R.*, t. 137, p. 326; 3.8.1903. Voir *C. R.*, t. 137, p. 128). — Les amides secondaires mixtes suivantes ont été obtenues en chauffant un mélange d'amide primaire et de chlorure d'acide en tubes scellés à 110-115°.

Butyropropionamide, lamelles blanches f. à 109°. — *Isobutyropropionamide*, aig. f. à 140°. — *Isovaléropropionamide*, aig. feutrées f. à 68°. — *Isobutyrobutyramide*, f. à 103°. — *Isovalérobutyramide*, f. à 88°. — *Isobutyroisovaléramide*, f. à 94°. — *Isobutyrovaléramide*, f. à 84°. — Ces amides secondaires sont très sol. dans l'éther, assez sol. dans l'alcool, le benzène, le xylène, elles ne se combinent ni au chlorure d'or, ni au chlorure de platine, ni à l'acide picrique. R. MARQUIS.

Contribution à l'étude des quinones-dicétones; ŒCHSNER de CONINCK (*C. R.*, t. 137, p. 263; 27.7.1903). — L'auteur a étudié l'action de l'acide sulfurique concentré et chaud sur l'anthraquinone, l'alizarine, la purpurine, la phénanthrènequinone et l'α-naphtoquinone. R. MARQUIS.

Action du brome sur le pinène en présence de l'eau; P. GENVRESSE et P. FAIVRE (*C. R.*, t. 137, p. 131; 13.7.1903). — Le produit de l'action de Br sur le pinène en présence de l'eau a été entraîné par la vapeur d'eau; il passe d'abord un liquide incolore, plus léger que l'eau, constitué par du pinène inaltéré, puis une huile lourde, colorée en jaune, dont on peut extraire du cymène et enfin un liquide qui cristallise. Les cristaux fondent à 167-168° et répondent à la formule $C^{10}H^{16}Br^2$. R. MARQUIS.

Sur le nitrosite de la pulégone; P. GENVRESSE (*C. R.*, t. 137, p. 494; 28.9.1903). — On traite la pulégone, en solution dans l'éther de pétrole, soit par le peroxyde d'azote, soit par les vapeurs nitreuses. L'huile qui se dépose est entraînée par la vapeur d'eau, elle cristallise et on purifie par crist. dans l'alcol. Le *nitrosite de pulégone* forme des aig. soyeuses incolores. f. à 68-69°; sol. dans l'alcool, le chloroforme, l'ac. acétique; $\alpha_D = +23°13'$ en sol. chloroformique à 23°. R. MARQUIS.

Recherches thermochimiques sur les matières colorantes. La rosaniline et la pararosaniline; Jules SCHMIDLIN (*C. R.*, t. **137**, p. **331**; 3.8.1903). — La dissolution de la rosaniline dans un acide donne lieu à deux phénomènes thermiques distincts correspondant à deux réactions de vitesses différentes, l'une étant la neutralisation, l'autre une hydratation ou une déshydratation accompagnée d'un changement de couleur. Ainsi quand on dissout la rosaniline dans l'acide acétique, on a les deux réactions suivantes :

	Cal
(1) Base incolore + $C^2H^4O^2$ = sel du carbinol incolore.....	+7,87
(2) Sel du carbinol incolore = sel anhydre coloré.....	—3,39

Quand on dissout le chlorhydrate de rosaniline dans HCl conc. on observe un phénomène inverse :

	Cal
(1) Monochlorhydrate + 2HCl = $(HClNH^2C^6H^4)^2C{=}C^6H^4{=}NH^2Cl$ coloré.....	+1,18
(2) $(HClNH^2C^6H^4)^2C{=}C^6H^4{=}NH^2Cl$ + H^2O = $(HClNH^2C^6H^4)^3COH$ incolore.....	+1,56

La transformation d'un sel incolore, dérivé du carbinol, en sel anhydre coloré, correspond à une absorption de chaleur d'environ 4 calories.

Le tableau suivant rassemble les chaleurs de neutralisation des sels de rosaniline et de pararosaniline.

	Pararosaniline. Cal	Rosaniline. Cal
Base sol. + HCl diss. = chlorhydrate sol. + H^2O..	+10,14	+10,13
Chlorhydrate sol. + 2HCl = Trichlorhydrate sol..	+ 6,35	+ 6,40
Base sol. + $^1/_2SO^4H^2$ diss. = sulfate sol. + H^2O...	+10,62	+10,59
Base sol. + $C^2H^4O^2$ diss. = acétate sol. + H^2O...	+ 3,86	+ 3,84
Base sol. + $^1/_2C^2H^2O^4$ diss. = oxalate sol. + H^2O..	+ 7,27	+ 6,93

R. MARQUIS.

Sur le tétraméthyldiamino-diphénylène-phénylméthane dissymétrique et le colorant qui en dérive; A. GUYOT et **M. GRANDERYE** (*C. R.*, t. **137**, p. 413; 17.8.1903). — Le dérivé o.-aminé de la leucobase du vert malachite est dissous dans SO^4H^2 à 1/3 et traité par une sol. de NO^2Na à basse temp., puis à 100° pour décomposer le diazoïque; on obtient avec un rendement de 16 0/0 le *tétraméthyldiamino-diphénylène-phénylméthane dissymétrique* qui se présente, après avoir été cristallisé par précipitation de sa sol. benzénique au moyen d'alcool bouillant, sous forme de fins

cristaux blancs f. à 149° très sol. dans le benzène, très peu l'alcool. — *Matière colorante.* La leucobase précédente est o: en solution chlorhydrique étendue, par PbO^2; le chlorhydr colorant crist. dans l'eau bouillante en aig. feutrées, noi reflets mordorés, sol. dans l'alcool. Ce colorant teint les mordancés à l'alumine et au fer, ainsi que la laine, en grisâtre sans brillant. R. MARQUIS

Séparation et dosages simultanés de la baryte, de la s tiane et de la chaux; **Lucien ROBIN** (*C. R.*, t. **132**, p. 27.7.1903). — La méthode indiquée par l'auteur consiste à cipiter d'abord la baryte par le bichromate de potasse da solution bouillante, acidulée par l'acide acétique et contenant environ de chlorure d'ammonium. On précipite ensuite la s tiane au moyen du sulfate d'ammonium dans le liquide filtré a alcalin par l'ammoniaque, on opère à 100° et on filtre après r dissement. La chaux est enfin pptée à l'état d'oxalate.

R. MARQUIS.

Dosage de la pyridine en solution aqueuse; **Maurice FR ÇOIS** (*C. R.*, t. **137**, p. 324; 3.8.1903). — La méthode prop repose sur les données suivantes : 1° Les diverses combinai de $AuCl^3$ et de pyridine étant chauffées en présence de HCl AuCl³ se transforment toutes dans le chloraurate $C^5H^5NHCl.A$ 2° Le chloraurate peut être porté à 100° sans s'altérer ni cha de poids. 3° Il est sensiblement insoluble dans l'éther (100 d'éther en dissolvent $0^{gr},008$ à 20°), ce qui permet de le sépare chlorure d'or en excès.

Pour effectuer un dosage, la pyridine ($0^{gr},1$ environ) étan sol. aqueuse, on l'additionne de 20 à 30 gouttes HCl, d'un e de $AuCl^3$ et l'on évapore à sec, le résidu est lavé à l'éther se le chloraurate recueilli sur filtre et calciné pour peser l'or.

R. MARQUIS.

Sur les acides gras de la lécithine de l'œuf; **H. COU** (*C. R.*, t. **137**, p. 68; 6.7.1903). — Les acides gras provenant la lécithine sont transformés en sels de Ba, puis traités à ch par un mélange de 95 vol. de benzène et 5 vol. d'alcool abs suivant le procédé de Farnsteiner; les acides régénérés de partie soluble contiennent, outre l'acide oléique, de l'acide li léique qui a été caractérisé par son oxydation en acide tétra stéarique. R. MARQUIS.

Sur la matière phospho-organique de réserve des plantes à chlorophylle. Procédé de préparation. Propriétés. Composition chimique; **S. POSTERNAK** (*C. R.*, t. **137**, p. 202 et 337; 20.7 et 3.8.1903). — L'auteur a pu extraire un nouvel acide phospho-organique des graines oléagineuses (sapin rouge, chènevis, colza, sésame, tournesol), ainsi que des graines de céréales (froment, maïs) et de légumineuses (lentilles, pois, haricots). Les graines oléagineuses, débarrassées de leur huile, sont extraites avec HCl dilué, la liqueur est additionnée d'acétate de soude, puis pptée par l'acétate de cuivre. Le ppté est décomposé par H^2S, la sol. filtrée est évaporée à sec et finalement le résidu desséché après un traitement à l'alcool. La poudre blanche obtenue est un mélange de sels de magnésie et de chaux du nouvel acide.

L'acide libre est un liquide épais, incristallisable, sol. dans l'eau, assez sol. dans l'alcool absolu, insol. dans l'éther, le benzène, le chloroforme, l'acide acétique. Ses sels alcalins sont incristallisables. Il ppte par les sels métalliques comme l'acide phosphorique, les pptés que donnent les sels de magnésie, chaux, baryte et strontiane, sont amorphes, les deux premiers sont solubles dans l'acide acétique, les solutions obtenues sont coagulables par la chaleur. La liqueur molybdique ne donne pas de réaction à froid avec le nouvel acide, à l'ébullition on obtient du phosphomolybdate d'ammoniaque.

Les sels alcalins de l'acide phospho-organique dissolvent des qqtés notables de sels neutres de Mg, Ca, Mn, de ces solutions cristallise le sel double de Na et Ca ayant la composition représentée par la formule

$$2C^2H^4P^2O^9Na^4 + C^2H^4P^2O^9Ca^2 + 8H^2O.$$

L'acide libre possède la formule $C^2H^8P^2O^9$, il est tétrabasique.

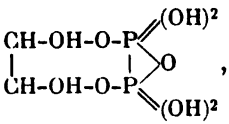
R. MARQUIS.

Sur la constitution de l'acide phospho-organique de réserve des plantes vertes, et sur le premier produit de réduction du gaz carbonique dans l'acte de l'assimilation chlorophyllienne; **S. POSTERNAK** (*C. R.*, t. **137**, p. 439; 24.8.1903. — Voir *C. R.*, t. **137**, p. **202** et **337**). — L'acide phospho-organique précédemment décrit est dédoublé quantitativement en inosite et acide phosphorique quand on le chauffe à 150-160° pendant 3 heures avec SO^4H^2 à 1/3. La composition et les propriétés de l'acide ne

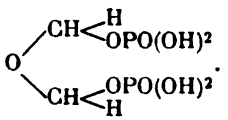
concordant pas avec celle de l'éther hexaphosphorique de l'inosite, son dédoublement doit être exprimé par la formule

$$3C^2H^8P^2O^9 + 3H^2O = (CH.OH)^6 + 6PO^4H^3,$$

d'où il ressort que chaque molécule d'acide contribue à la synthèse de l'inosite par le groupement $\begin{matrix}CH\text{-}OH\text{-}\\ |\\ CH\text{-}OH\text{-}\end{matrix}$. La constitution de cet acide peut alors se représenter par une des formules suivantes :



(I).



(II).

La présence d'OH n'ayant pu être constatée, on doit adopter la formule (II). L'auteur montre l'intérêt qu'offre cette constitution au point de vue de la connaissance de l'assimilation chlorophyllienne. R. MARQUIS.

Sur la teneur des vins mistelles et des autres vins en acides solubles dans l'éther, comme moyen de différentiation; **Ch. BLAREZ** (*C. R.*, t. **137**, p. 64; 6.7.1903). — D'après les analyses de l'auteur, les mistelles ne renferment qu'environ le tiers de la quantité d'acides solubles dans l'éther que l'on trouve dans les autres vins. R. MARQUIS.

Sur le dosage de l'ammoniaque dans les vins, et son rôle dans la différenciation des mistelles d'avec les vins de liqueurs; **J. LABORDE** (*C. R.*, t. **137**, p. 334; 3.8.1903).

20 Janvier 1904 3e série, t. XXXI-XXXII, n° 2

5+67
Jan
2

BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

COMPRENANT

LE PROCÈS-VERBAL DES SÉANCES, LES MÉMOIRES

PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ

L'ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

PUBLIÉS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER

LA REVUE DES BREVETS, ETC.

COMMISSION D'IMPRESSION :

MM. G. ANDRÉ, V. AUGER, A. BÉHAL, G. BERTRAND, A. GAUTIER, M. HANRIOT, H. MOISSAN.

RÉDACTEURS :

MM. P. ADAM, V. AUGER, BLAISE, L. BOURGEOIS, L. BOUVEAULT, BURCKER, COPAUX, A. CORVISY, M. DELACRE, DESGREZ, J. DUPONT, FERNBACH, FREUNDLER, HÉBERT, LAMBLING, LESPIEAU, MARQUIS, F. REVERDIN, TH. SCHNEIDER, SIMON, VALEUR, VÈZES, WAHL, ED. WILLM.

Secrétaire de la rédaction : H. BEHAL.

Ce numéro contient :

Procès-verbaux et Mémoires..... Tome XXXI, p. 65 à 96
Analyse des Travaux étrangers..... Tome XXXII, p. 97 à 144

Le *Bulletin* paraît en deux parties : **Mémoires — Travaux étrangers**, destinées à être, en fin d'année, classées et reliées séparément. Il est servi gratuitement à tous les membres de la Société.

Les personnes étrangères à la Société peuvent s'abonner aux prix suivants :

UN AN : Paris, 30 fr. — Départements, 32 fr. — Union postale, 33 fr.

Périodicité bi-mensuelle (5 et 20 de chaque mois).

Les abonnements peuvent être pris aux bureaux de la Société, 8, rue Favart.

PARIS

MASSON ET Cie, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, Boulevard Saint-Germain (6e)

1904

Un chimiste diplômé de l'Ecole de Bordeaux demande une place dans l'industrie.

Un ancien directeur d'usine de fabrication de corps gras demande une place en France ou à l'étranger.

Un chimiste diplômé de l'Ecole de Mulhouse, connaissant l'allemand, demande une place dans l'industrie, plus spécialement teinture, impression ou produits chimiques.

Un chimiste, docteur ès sciences, connaissant l'allemand, le français et passablement d'anglais, ayant pratiqué dans l'industrie, demande une place en France ou à l'étranger.

S'adresser au Secrétariat.

GRANDS PRIX

PARIS 1889 & 1900

DE LAIRE & Cie

92, Rue Saint-Charles, PARIS

PRODUITS DE CHIMIE ORGANIQUE

USINES

92, Rue Saint-Charles et Quai des Moulineaux, 47

(PARIS) — (ISSY)

INSTRUMENTS DE PRÉCISION EN VERRE

CONSTRUCTEUR

G. BERLEMONT, 11, rue Cujas — Paris.

Chargé des Cours du Travail du Verre à l'École de Physique et de Chimie et à la Faculté des Sciences de Paris.

INSTALLATION TECHNIQUE DE LABORATOIRES SCIENTIFIQUES ET INDUSTRIELS

VERRERIE, TERRE, GRES, PORCELAINE, CHAUFFAGE. Téléphone 807-33

Pages.
Principe des pyromètres à air comprimé..... 97

MÉMOIRES PRÉSENTÉS À LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Bouty (E. E.) et L. Marquis. Sur les acides α-dialkylhydroxytartriques..... 110
Bouveault (L.). Sur un nouveau phénol iodoïdé..... 120
Villard et Moutier. Influence des gaz sur la séparation des métaux par électrolyse. Séparation du nickel et du cobalt..... 121
Cazeneuve (Amédée). Sur l'oxydation de l'anhydrosulfoléine..... 131
Cazeneuve (P.). Dosage des matières organiques dans les eaux. Inconvénients de la filtration au papier avant l'analyse..... 132
Joannis (A.). Sur l'acide oxyazotique..... 133
Vesnot (Léo). Sur l'activité optique de la cellulose et de ses dérivés nitrés..... 134
Vesnot (Léo). Détermination du carbonate de sodium nécessaire à la précipitation de la chaux et de la magnésie pour l'épuration chimique de l'eau..... 136
Cazeneuve. Recherche de l'arsenic dans l'urine..... 137
Cazeneuve (Paul). Sur le phénol, le crésol et le thymol pyrocatéchiques..... 139

EXTRAITS DES MÉMOIRES ÉTRANGERS.

Arthus (M.) et J. Auric. Sur la présence dans l'organisme animal d'une diastase à la fois oxydante et réductrice. Sur la nature des réductions opérées par la diastase oxydo-réductrice de l'organisme..... 141
Curie (Pierre) et André Debierne. Action des radiations du radium sur l'hémoglobine. Transformation en méthémoglobine..... 142
Arthus (M.). Nouvelles recherches sur l'intervention minérale d'ordre et sur les qualités nutritives minérales nécessaires à notre organisme..... 142
Arthus (M.). Évaluation approximative de la quantité minima de potasse urinaire et de la quantité minima de cette substance nécessaire à l'organisme dans les conditions de la vie normale d'entretien..... 142

BIBLIOGRAPHIE.

Curtius (Th.). Travaux pratiques de chimie organique..... 144

VIENT DE PARAITRE :

La deuxième partie de la table du **Bulletin de la Société chimique** de 1889 à 1898 (1171 pages), rédigée par Th. Schuerer, ancien Secrétaire de la Rédaction du *Bulletin de la Société chimique*.

PRIX . . . . . **30 francs**

Pour les deux tables.

En vente chez MASSON ET Cie, Éditeurs.

Chimie générale.

Pages.

CONSTAM (E. J.) et J. WHITE. Recherches physico-chimiques dans la série de la pyridine..... 1.
JONES (H. C.) et C. G. CARROL. Abaissement du point de congélation des solutions d'eau oxygénée, produit par divers sels et acides..... 14
JONES (H. C.) et C. F. LINDSAY. Conductibilité électrique de divers sels en solution dans l'eau, les alcools méthylique et propylique, et les mélanges de ces liquides..... 1
LOCKE (J.). Sur la théorie de l'électro-affinité de Abegg et Bodlaender..... 1.

Chimie minérale.

BRUNC (O.). Sur l'action de l'hydrosulfite de sodium sur les sels métalliques..... 1
ENDEMANN (H.) et J. W. PAISLEY. Sur les borates de manganèse..... 1.
MICHAELIS (A.) et K. v. AREND. Sur le sous-oxyde de phosphore et la solubilité du phosphore rouge dans la potasse aqueuse alcoolique..... 1.
WELLS (H. L.). Sur quelques sulfocyanates doubles et triples..... 1

Chimie organique.

ALWAY (F. J.). Sur les aldéhydes nitrosobenzoïques..... 1
ALWAY (F. J.). Sur les aldéhydes azoxybenzoïques..... .
ALWAY (F. J.) et F. W. VIELE. Sur les guanidines aromatiques.....
ALWAY (F. J.) et A. B. WALKER. Sur les éthers nitrosobenzoïques.....
ANSCHUTZ (Richard). Sur l'acide méthylocitrique.....

MASSON ET Cie, ÉDITEURS, 120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN, PARIS (6e)

VIENT DE PARAITRE

L'Alimentation et les Régimes

Chez l'Homme sain et chez les Malades

PAR

Armand GAUTIER

Membre de l'Institut et de l'Académie de médecine,
Professeur à la Faculté de médecine de Paris.

Un volume in-8° avec figures, broché. . . . . **10 fr.**

Cet ouvrage est divisé en trois parties : Dans la *première*, l'auteur développe les principes généraux de l'alimentation normale chez l'homme sain; — Dans la *deuxième*, il fait connaître la nature et les applications de chacune des substances alimentaires; — Dans la *troisième*, il étudie les variations de régime suivant les individus, les races, les climats, les âges, chez l'homme en santé ou chez les malades.

Cette étude, faite à la lumière si pénétrante et si précise que jettent les connaissances chimiques modernes sur ces importantes questions, intéressera non seulement tous les médecins, mais aussi tous les biologistes et tous les hommes cultivés curieux de connaître les problèmes nombreux et délicats qui se rattachent à l'étude de l'alimentation et dont la solution a une importance capitale pour l'hygiène et la santé de chacun.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU 8 JANVIER 1904.

Présidence de M. AUGER, *président.*

Le procès-verbal est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres résidents :

M. SPURGE (Edward C.), directeur du laboratoire de la Société française de l'industrie chimique, 7 *bis*, quai de Seine, à Courbevoie (Seine);

M. GLAIVE (Maurice), directeur de l'Usine pour le traitement des quinquinas, 31, rue du Port, à Nogent-sur-Marne.

Sont nommés membres non résidents :

M. BLOCH, pharmacien-major des troupes coloniales, corps d'occupation de Chine, à Tien-Tsin;

M. COURTOT, ancien élève de l'Ecole polytechnique, licencié ès sciences, Institut chimique de Nancy.

Sont proposés pour être membres résidents :

M. COIGNARD (Alexis), ingénieur des arts et manufactures, 98, rue d'Alésia, présenté par MM. A. LEFÈVRE et Ch. COFFIGNIER;

M. VIARD, préparateur à l'Ecole de physique et de chimie, rue Meslay, présenté par MM. HANRIOT et KLING;

M. TRANNOY (René), préparateur au Collège de France, 94, rue de Rennes, présenté par MM. MATIGNON et ANDRÉ;

M. GALLOIS (Ch.), pharmacien de 1re classe, 9, rue de la Perle, présenté par MM. ADRIAN et BÉHAL;

M. VALLÉE (Ernest), sous-chef des travaux à l'Ecole de physique et de chimie, 11, rue du Caire, présenté par MM. BOUDOUARD et TASSILLY.

Sont proposés pour être membres non résidents :

M. Bacaléru (Hilaire), pharmacien de 1re classe, licencié ès sciences, à Blagnac, par Toulouse, présenté par MM. Sabatier et Mailhe;

M. Rocherolles (Jacques), 10, rue d'Athènes, à Paris, présenté par MM. Charabot et Brochet.

M. Edouard Urbain, a déposé un pli cacheté à la date du 29 décembre 1903.

M. Lauth, a déposé un pli cacheté à la date du 8 janvier 1904.

La Société a reçu pour la bibliothèque :

Diffusion de l'acide sulfocyanique dans les deux règnes organiques : son action sur le calomel, par le professeur Pollacci;

Le *Bulletin n° 8 de la maison Roure-Bertrand et fils*, de Grasse.

Les *Annales de la brasserie et de la distillerie*, de Fernbach;

La *Revue technique;*

La constitution du poison diphtérique, par Thorvald Masen;

Étude microscopique des bronzes préhistoriques de la Charente et sur la composition de bronzes préhistoriques de la Charente, par M. Chesneau;

Physikalisch chemisches Centralblatt;

Om nogle cyanforbindelsser af vanadin, de M. Petersen.

M. le Président proclame les noms des lauréats : le prix de chimie organique est attribué à M. Marc Tiffeneau et le prix Leblanc à M. Hollard.

M. le Président a reçu, de M. le Ministre du commerce et de l'industrie, une lettre l'informant, en réponse à la demande du Conseil, que le secrétaire général de la Société chimique, M. Béhal, avait été nommé chevalier de la Légion d'honneur.

On procède aux élections :

M. Haller est nommé président.

MM. Hamonet et A. Gautier sont nommés vice-présidents.

M. Béhal est nommé secrétaire général pour deux ans.

M. Hébert est nommé vice-secrétaire pour deux ans.

M. Petit, est nommé trésorier pour trois ans.

MM. Lauth, Auger, Simon, Hanriot et Freundler sont nommés membres du Conseil.

MM. Arth et Gayon sont nommés membres du Conseil non résidents.

En conséquence le Conseil pour 1904 est formé de la façon suivante :

Président d'honneur : M. M. Berthelot.
Président : M. Haller.
Vice-Présidents : MM. Maquenne, Lindet, Hamonet et A. Gautier.
Secrétaires : MM. Béhal et Bertrand.
Vice-Secrétaires : MM. Moureu et Hébert.
Trésorier : M. Petit.
Archiviste : M. Desgrez.

Membres du Conseil :

MM. Lequin,
Bouveault,
Engel,
Verneuil,
Moissan,
Charabot,
Wyrouboff.
Freundler,
Lauth,
Auger,
Simon,
Hanriot.

Membres du Conseil non résidents : MM. Buisine, Denigès, Arth et Gayon.

COMPOSITION DES COMMISSIONS.

Le Président et le Secrétaire général font partie, de droit, de toutes les commissions.

Commission d'impression.

MM. André, Bertrand, A. Gautier, Hanriot et Moissan.

Commission des finances.

MM. Le Bel, Meunier et Moureu.

Commission des prix.

MM. Maquenne, Lindet, Hamonet, A. Gautier et Hanriot.

Commission de la bibliothèque et des archives.

MM. Desgrez, Hanriot et Tanret.

Commission de revision des statuts.

MM. Hanriot, A. Gautier, Delépine, Moissan et Verneuil.

Société chimique de Paris. — Section de Toulouse.

SÉANCE DU 18 DÉCEMBRE 1903.

Présidence de M. SURRE, *président.*

M. C. CAMICHEL décrit un spectrophotomètre destiné aux usages industriels.

Pour étudier les matières colorantes dans les laboratoires et dans l'industrie, on peut adopter le dispositif suivant qui a l'avantage d'être peu coûteux et de donner des résultats aussi précis que n'importe quel photomètre.

L'appareil n'est autre que le photomètre Gouy, dont les nicols ont été remplacés par des disques tournants, que l'on peut fabriquer soi-même, alors que, les nicols coûtent très cher, à cause de la rareté du spath d'Islande.

Pour transformer un spectroscope ordinaire en photomètre, on lui ajoute un collimateur, un miroir argenté sur l'une de ses moitiés, on supprime l'oculaire et l'on place, dans le plan focal, un écran mince percé d'un trou très fin, à travers lequel on regarde le miroir. Quand l'appareil est règlé, on voit deux plages monochromatiques, séparées par une ligne très fine, Pour atténuer l'intensité de l'une des plages on place devant le collimateur qui lui donne naissance un disque tournant, en carton mince. Des expériences nombreuses, faites sur diverses personnes, ont montré à M. Camichel que si la vitesse de rotation du disque est suffisante pour que l'impression produite soit continue, on atténue ainsi l'intensité de la lumière dans un rapport indépendant de la vitesse et égal à la surface des secteurs vides, divisée par la surface totale du disque.

Voici quelques nombres :

Rapport entre la surface des secteurs vides et celle du disque.	Observation.	Différence.
0,250	0,256	—0,006
0,333	0,327	+0,003
0,500	0,493	+0,007
0,666	0,666	0,000

Les différences sont toutes inférieures aux erreurs expérimentales, elles sont tantôt positives, tantôt négatives.

Les disques tournants constituent un procédé d'atténuation de la lumière très précieux, ses avantages sont les suivants :

1° Simplicite du procédé, exactitude;

2° Le rapport dans lequel l'intensité de la lumière est atténuée est indépendant de la longueur d'onde;

3° Le faisceau n'est pas dévié latéralement; ce sont toujours les mêmes points de la source de lumière employée qui concourent a la formation des plages lumineuses;

4° On évite l'inconvénient des nicols, dans lequels les impuretés clivages, fissures, altérations du Baume de Canada), qui tournent avec l'appareil, limitent l'exactitude des mesures.

M. Camichel cite l'exemple de la détermination du maximum de transparence du chlorure de nickel en solution aqueuse, saturée à 15°; ce maximum correspond à la longueur d'onde 0$^{\mu}$,506. Cette solution, étendue de 77 fois son volume d'eau, possède un maximum de transparence très nettement déplacé vers le violet et correspondant à 0$^{\mu}$,504.

MM. Paul Sabatier et J. Senderens sont parvenus à préparer directement, à partir du phénol, la cyclohexanone et le cyclohexanol. Les vapeurs de phénol, soumises à l'hydrogénation vers 215-230° par le nickel réduit, se transforment à peu près intégralement en cyclohexanone, accompagnée d'une certaine proportion de cyclohexanol.

Ce mélange est transformé en cyclohexanone pure, quand on fait passer ses vapeurs sur du cuivre réduit, chauffé à 330°; on arrive à la cétone bouillant à 155°,5.

Il est au contraire changé en cyclohexanol, si ses vapeurs entraînées par un excès d'hydrogène, sont soumises vers 150° à l'action du nickel réduit, on arrive au cyclohexanol bouillant à 161°, solidifiable dans l'eau froide.

Ils annoncent que la réaction est générale, et s'applique aux crésols.

Ils indiquent en outre qu'ils ont pu réaliser par leur méthode l'hydrogénation directe de l'aniline, qui fournit la cyclohexanamine, ainsi qu'un autre alcali bouillant vers 250°, dont ils poursuivent l'étude.

MM. Paul Sabatier et Alph. Mailhe, en appliquant la méthode de Sabatier et Senderens aux dérivés chlorés et bromés aromatiques, ont trouvé que, contrairement au procédé de l'acide iodhydrique qui est impuissant dans plusieurs cas, elle fournit un moyen

tout à fait général de réduction de ces composés, dans lesquels l'halogène est progressivement enlevé et remplacé par l'hydrogène.

Les benzènes monochloré et monobromé, dichloré, trichloré, le chlorure de Julin C^6Cl^6, sont ainsi directement réduits par l'hydrogène à 270° en présence de nickel réduit, avec formation d'hydracide et retour progressif vers le benzène; le métal sert indéfiniment. La réduction est encore plus aisée avec les dérivés halogénés du toluène et ceux du phénol : ainsi le trichlorophénol est facilement ramené à l'état de phénol.

La réduction est moins aisée avec les dérivés halogénés de la série aliphatique, dont les auteurs s'occupent en ce moment.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 21. — Influence des gaz sur la séparation des métaux par électrolyse. Séparation du nickel et du zinc; par **MM. HOLLARD** et **BERTIAUX.**

Lorsqu'on veut séparer, par le courant, plusieurs métaux qui sont en solution saline, la théorie indique qu'il suffit de faire croître graduellement la tension électrique aux électrodes, chaque métal se déposant alors à partir d'une tension, dite tension de polarisation qui lui est propre.

A la vérité, ce principe n'est presque jamais applicable. La séparation de l'argent d'avec le cuivre est à peu près le seul exemple qu'on puisse en citer, encore qu'elle soit très difficile. Quant aux métaux suivants : Zn, Cd, Fe, Co, Ni, Sn, Pb, métaux dont les tensions de polarisation sont supérieures à celle de l'hydrogène et qui, par conséquent, ne peuvent se déposer qu'accompagnés d'hydrogène, ce principe n'a jamais pu être appliqué.

Cet écart entre la théorie et la pratique tient à ce que la solution des métaux, quelle qu'elle soit, a une résistance électrique tellement grande que, pour la tension employée, elle ne peut être traversée que par un courant très faible. Ce courant qui précipite l'un des métaux à la cathode y précipite aussi l'hydrogène du bain, ce qui fait qu'une fraction seulement de ce courant, déjà très petit, est utilisée par le dépôt du métal, de plus, cette fraction devient toujours plus petite à mesure que la concentration du

métal dans le bain diminue. C'est pourquoi la séparation complète de deux quelconques des métaux que nous énumérions plus haut n'a pu être obtenue jusqu'ici.

Arriver à réduire suffisamment la résistance du bain, sera donc, d'après ces considérations, la solution du problème. Effectivement, c'est en réduisant la résistance du bain, que nous sommes arrivés à rendre *pratique* le principe que nous considérions tout à l'heure comme purement *théorique*.

Pour réduire la résistance du bain, nous avons agi sur un des facteurs qui s'opposent le plus au passage du courant, nous voulons parler du dégagement, à la cathode et à l'anode, des gaz provoqués par le courant. La suppression de ces gaz nous a conduit à effectuer des séparations impossibles à réaliser jusqu'ici.

Nous avons déjà indiqué ici même (1) comment, par l'emploi de cathodes en étain ou en cadmium, nous étions arrivés à supprimer le dégagement de l'hydrogène à la cathode et à réaliser ainsi des séparations comme celle du zinc et du cadmium.

Nous rappellerons également que l'emploi d'une anode *soluble* — avec laquelle il ne saurait y avoir de dégagement d'oxygène — nous a permis de séparer des métaux comme le nickel et le zinc (2). Dans cette séparation, l'anode en zinc amalgamé plongeait dans une solution de sulfate de magnésium, séparée elle-même, par un diaphragme, de la solution de nickel et de zinc où plongeait la cathode en platine. En reliant celle-ci par un fil métallique extérieur avec le zinc amalgamé nous réalisions un élément de pile fermé sur lui-même, dont le courant suffisait pour précipiter sur la cathode tout le nickel à l'état pur. Ce procédé est excellent pour doser le nickel, mais il ne permet pas de doser le zinc qui reste dans le bain, parce que du sulfate de zinc provenant de la dissolution du zinc amalgamé se mélange avec lui à travers la membrane. Cet inconvénient n'existe plus avec le procédé que nous venons de trouver, procédé où nous revenons à l'usage des électrodes en platine.

Reprenons le mélange de nickel et de zinc, ces métaux sont à l'état de sulfates et le bain doit contenir un excès d'ammoniaque. Nous ajoutons une solution saturée de SO^2 qui, en s'oxydant aux dépens de l'oxygène, empêche celui-ci de se dégager à l'anode.

L'emploi de SO^2 s'était imposé à nous, il y a longtemps déjà,

(1) Voir HOLLARD, *Bull. Soc. chim.*, 1903, t. **29**, p. 217.
(2) Voir HOLLARD, *Bull. Soc. chim.*, 1903. t. **29**, p. 116.

mais ne nous avait pas donné satisfaction. Il fallait, en effet, satisfaire à des conditions multiples pour que SO^2 n'eut pas d'inconvénients. Il faut, en effet, éviter un excès de SO^2 qui augmenterait la résistance du bain au lieu de la diminuer; il faut aussi opérer à une température qui ne soit *jamais* inférieure à 90°; il faut, en un mot, se soumettre à un certain nombre de conditions déterminées qui sont les suivantes :

Le nickel et le zinc, à l'état de sulfates, sont additionnés de sulfate d'ammoniaque (10 gr.), de sulfate de magnésie (5 gr.), de 5 cc. d'une solution saturée de SO^2, enfin d'ammoniaque à 22° B. en excès de 25 cc. On étend à 300 cc. et on électrolyse à la température de 90° environ (1) avec un courant de 0,1 ampère, une petite quantité de fer ne nuit pas. — Au bout de 4 heures au maximum, pour des quantités de nickel qui ne dépassent pas $0^{gr},25$, une prise de 1 à 2 cc. du bain ne doit plus se colorer en noir par le sulfhydrate d'ammoniaque, ce qui indique que le bain ne contient plus de nickel. On laisse encore 1 heure à l'électrolyse, puis on retire la cathode.

Pour doser le zinc, on fait bouillir avec de l'eau oxygénée pour détruire SO^2 et peroxyder le fer s'il y en a, en présence d'un excès d'ammoniaque. Le précipité d'hydrate ferrique sera débarrassé du zinc qu'il a entraîné par dissolutions et reprécipitations, puis filtré. Enfin on acidule avec de l'acide acétique (excès de 3 cc.) et électrolyse, sur une cathode recouverte de cuivre, avec un courant de 0,7 ampère à froid.

Résultats expérimentaux.

	Quantités pesées.	Ni déposé.		Quantités pesées.	Ni déposé.
	gr			gr	
Ni.	0,2500	0,2502	Ni.	0,2500	0,2501
Zn	0,05	0,0514	Zn	1	»
Ni.	0,2500	0,2498	Ni.	0,1000	0,0960
Zn	0,1	0,1012	Zn	0,1	»
Ni	0,2500	0,2515	Ni.	0,1000	0,0982
Zn	0.25	0,2477	Zn	0,5	0,1950
Ni.	0,2500	0,2503	Ni.	0,1000	0,0973
Zn	0,5	»	Zn	1	»

Le zinc employé dans ces essais contient 0.18 0/0 de plomb.

(1) Il importe de ne jamais laisser la température tomber au-dessous de cette valeur.

N° 22. — Sur l'activité optique de la cellulose et de ses dérivés nitrés ; par M. Léo VIGNON.

L'activité optique de la cellulose a été étudiée par Béchamp et Levallois qui ont énoncé des résultats contradictoires (1); après avoir examiné des solutions de cellulose dans la liqueur de Schweitzer, Levallois a conclu que la cellulose était lévogyre tandis que Béchamp l'a déclarée inactive.

J'ai repris l'étude de cette question : mes expériences ont porté sur l'activité optique des dérivés nitrés de la cellulose et sur la thiocellulose.

Dérivés nitrés. — En opérant dans les conditions suivantes, la cellulose nitrée obtenue est parfaitement soluble et donne des solutions facilement observables.

Un mélange nitrant formé de :

	gr
SO^4H^2	38,95
NO^3H	42,15
H^2O	18,90
	100,00

a été placé dans un flacon de verre à large goulot, bouché à l'émeri, complètement sec; 4 gr. de cellulose pure de coton, purifiés par les procédés connus, préalablement desséchés à l'étuve à 110°, et refroidis sous un exsiccateur à acide sulfurique, ont été introduits rapidement dans le mélange nitrant, les 2 substances étant à la température de 15-16°.

Le mélange a été maintenu pendant 24 heures à 15-16° à l'abri de la lumière, le flacon étant bouché et agité de temps en temps.

On a étendu ensuite le mélange, par petites portions, dans 5 litres d'eau froide : La cellulose nitrée a été lavée pendant 5 heures dans un courant d'eau froide, recueillie sur un filtre et essorée.

Le produit nitré a été traité par 100 fois son poids d'eau distillée à l'ébullition pendant 30 minutes. Ce traitement a été répété 3 fois, la cellulose nitrée étant exprimée et rincée après chaque traitement à l'eau distillée bouillante.

Finalement le produit a été essoré, séché entre des doubles de papier à filtrer, puis à l'air libre sous une faible épaisseur et à l'abri de la lumière.

(1) *Bull. Soc. chim.*, nouv. série, 1885, t. 43, p. 83, 611 et 613.

La matière obtenue a l'aspect de la cellulose primitive, mais les filaments présentent une faible résistance à la rupture.

Elle se décompose avec inflammation spontanée sur bain de mercure, à la température de 214-215°.

L'analyse élémentaire a été faite en tenant compte de l'humidité, déduite par comparaison avec un échantillon pesé sec à 110°. Le produit séché à 110° renferme :

	C.	H.	N.	O.
I.....	27.47	3.35	10.51	58.67
II.....	27.75	3.07	10.63	58.55
III.....	27.59	3.39	10.41	58.61

J'ai montré que les celluloses nitrées étaient des dérivés oxycellulosiques (1) (oxycellulose $C^{24}H^{40}O^{21}$).

Les formules exigent :

	$C^{24}H^{31}(NO^2)^9O^{21}$.	$C^{24}H^{30}(NO^2)^{10}O^{21}$.	$C^{24}H^{33}(NO^2)^7O^{21}$.
C.....	27.00	28.10	29.40
H.....	2.90	3.10	3.30
N.....	11.80	10.80	10.10
O.....	58.30	58.00	57.20
	100.00	100.00	100.00

Le produit obtenu semble donc formé presque exclusivement par l'oxycellulose binitrée (pour la formule en C^6) soit :

$$C^{24}H^{32}(NO^2)^8O^{21} = [(C^6H^8(NO^2)^2O^5)^3 + C^6H^8(NO^2)^2O^6].$$

Cette cellulose nitrée est soluble dans le mélange éthéro-alcoolique (volumes égaux d'alcool éthylique à 93° et d'éther à 65°) et dans l'acétone (purifiée au bisulfite) en proportions suivantes :

Solubilité dans l'acétone ... 4.5 en poids 0/0 de dissolvant en poids.
Solubilité dans le mélange éther-alcool..... 1.66 en poids 0/0 de dissolvant en volume.

Les deux solutions obtenues sont troubles et filtrent difficilement.

En traitant 5 gr. de cette cellulose nitrée pendant 5 minutes à l'ébullition par une solution de :

5 gr. de persulfate d'ammoniaque dans 250 cc. d'eau distillée acidulée avec 1 gr. d'acide sulfurique, on obtient après lavage à

(1) *Bull. Soc. chim.*, 3e série, 1903, t. 29, p. 509.

l'eau distillée bouillante jusqu'à élimination de toute trace de sulfate, un produit très blanc.

Ce produit (séché à 110°) contient N, 10.68 0/0.

La solubilité légèrement augmentée correspond à :

4.68 en poids dans 100 parties en poids d'acétone.
1.716 en poids dans 100 volumes de mélange éthéro-alcoolique.

Les solutions obtenues sont *limpides*.

Examinées au polarimètre elles donnent, en appliquant la formule, $[\alpha]_j = \frac{v\alpha_j}{lp}$, les résultats suivants :

a) Solution dans l'alcool éther (1gr,4943 cellulose nitrée pour 100 vol.) :

$\alpha_j = 0°,635$; $l = 2,2$; $v = 22$ cc.; $p = 0,328$; $[\alpha]_j = 19°,3$.

b) Solution dans l'acétone (3gr,848 cellulose nitrée pour 100 vol.) :

$\alpha_j = 1°,625$; $l = 2$; $v = 20$ cc.; $p = 0,769$; $[\alpha]_j = 21°,1$.

Thiocellulose. — J'ai tenté de préparer des solutions limpides de thiocellulose (1). 100 gr. de cellulose de coton, purifiée, ont été broyés avec 38 gr. de solution aqueuse de NaOH à 15 0/0. L'alcali cellulose ainsi obtenu a été soumis sous une cloche de verre et à l'abri de la lumière, aux vapeurs de sulfure de carbone pendant 12 heures.

Le produit obtenu est une masse jaune citron; on l'a mis à digérer avec de l'eau distillée froide dans la proportion de 50 gr. d'eau pour 1 gr. de cellulose, un agitateur mécanique favorisant la dissolution; on obtient une liqueur qui a été filtrée; en saturant la liqueur filtrée, de chlorure de sodium, il se précipite des flocons de thiocellulose qui ont été recueillis sur un filtre et lavés d'abord avec une solution saline à 13 0/0 puis avec de l'alcool à 65° jusqu'à disparition de réaction alcaline.

Le résidu a été mis, humide encore, en suspension dans l'eau distillée, agité et additionné de noir animal, puis filtré sous pression.

Les solutions obtenues sont limpides et incolores.

Par évaporation de l'eau au bain-marie on obtient un résidu blanc amorphe. La solution se décompose lentement, dépose de légers flocons, et dégage de l'acide sulfhydrique.

Examinées au polarimètre les solutions contenant 0,998 0/0 de

1) *Bull. Soc. chim.*, 1893, t. 9, p. 295.

thiocellulose semblent donner, par une moyenne de lecture, une très faible déviation à droite, qu'il n'est cependant pas possible de certifier.

Toutes les tentatives faites pour obtenir des solutions plus concentrées, mais limpides, m'ont donné des résultats nuls.

En résumé, la question de la constatation directe de l'activité optique de la cellulose sous la forme initiale, n'est pas résolue. J'ai montré par contre que la dinitrooxycellulose (pour la formule en C^6) était une substance dextrogyre, et j'ai mesuré son pouvoir rotatoire dans le mélange éthéro-alcoolique et dans l'acétone.

N° 23. — Détermination du carbonate de sodium nécessaire à la précipitation de la chaux et de la magnésie pour l'épuration chimique de l'eau; par **M. Léo VIGNON.**

La méthode que j'ai indiquée (1) consiste à mesurer directement la quantité de carbonate de sodium nécessaire à l'épuration chimique de l'eau.

En présence d'alcool et de phénolphtaléine, les chlorures et sulfates de calcium et de magnésium sont d'abord transformés en sels de sodium, puis l'excès de carbonate de sodium est accusé par la coloration rouge de la phénolphtaléine; une addition d'alcool accélère la réaction.

Après avoir appliqué la méthode à un très grand nombre d'eaux, j'ai constaté une série de faits qui permettent de la perfectionner et de l'adapter le mieux possible aux différents cas qui se présentent dans l'industrie.

Résumons les constatations faites :

1° Le dosage du carbonate de sodium effectué par la méthode indiquée correspond à la quantité de ce sel réagissant dans les conditions de *dilution*, de *temps* et de *température* de l'expérience. Soit A cette quantité ;

2° On peut doser le carbonate de soude nécessaire à la transformation complète des chlorures et des sulfates, en faisant bouillir dans une capsule de platine ou de nickel un volume déterminé de l'eau à analyser avec une quantité connue, et en excès, de solution titrée de carbonate de sodium, pendant 30 minutes. Le titrage du mélange après la réaction fait connaître, par différence, la quantité de carbonate de sodium employée par la réaction. Cette quantité B correspond à la dilution et à la température employée

(1) *Bull. Soc. chim.*, 3e série, 1899, t. **21**, p. 559.

l'ébullition) et aussi à cette circonstance que le carbonate de sodium est en *excès*. Dans la pratique on trouve toujours que B est plus grand que A, ce qui s'explique facilement par ce fait que dans le second cas la réaction faite à l'ébullition a été plus complète qu'à la température ordinaire;

3° En employant la méthode colorimétrique permettant de doser le carbonate de sodium en excès par la phénolphtaléine, on remarque qu'après quelque temps d'exposition à la lumière ou à la chaleur la coloration violette de la liqueur disparaît peu à peu. La lumière et la chaleur agissent donc sur cette coloration, ce qui peut fausser les résultats, si on prolonge l'opération.

L'action de la lumière et de la chaleur est peu sensible, toutefois, pendant la durée de l'expérience, la quantité de carbonate de sodium trouvée (A), est bien celle qui correspond à la réaction de ce sel sur les chlorures et sulfates de calcium et de magnésium à la température ordinaire; mais si on laisse les substances au contact pendant 24 heures, à la température ordinaire, on trouve que A augmente. Sa valeur se rapproche de celle de B par quantités variables pour le même temps suivant l'eau examinée. En prolongeant le contact pendant plusieurs jours et en variant les conditions (température ordinaire, température de 50°, lumière, obscurité) A atteint et dépasse B quand l'influence de la chaleur ou de la lumière se manifestent, tandis que A devient et se maintient égal à B sans le dépasser, au bout d'un temps variable suivant l'eau analysée, quand on se maintient à la température ordinaire et dans l'obscurité;

4° Si on envisage la quantité B, correspondant au carbonate de sodium ayant réagi sur l'eau à l'ébullition, *en présence d'un excès de ce sel*, on peut se demander si cette quantité B réagirait en totalité si elle était employée exactement, sans excès. Les dernières portions de carbonate de sodium, en effet, étant très diluées dans le mélange, pourraient ne pas entrer en réaction.

L'expérience montre qu'en additionnant une eau déterminée de la quantité B, l'eau reste alcaline, les dernières portions de carbonate de sodium n'ayant pas réagi.

Dans une expérience la quantité B étant égale à 280 gr. par mètre cube d'eau, il restait après 30 minutes d'ébullition dans une capsule de nickel, 10 gr. de carbonate de sodium libre par mètre cube soit 1/100,000.

Dans un 2e essai effectué sur une autre eau, B étant égal à 102 gr. par mètre cube, il restait après 30 minutes d'ébullition

dans le nickel, dans plusieurs essais, de 9 à 20 gr. de carbonate de sodium libre par mètre cube d'eau soit de 9 à 20 millionièmes.

Pour chaque température maintenue pendant un temps donné, on trouve pour chaque eau qu'une certaine quantité Q de carbonate de sodium comprise entre A (carbonate de sodium réagissant à la température ordinaire) et B (carbonate de sodium réagissant à l'ébullition en présence d'un excès de CO^3Na^2) doit être pratiquement employée. Cette quantité est celle qui réagissant presque en entier sur les chlorures et sulfates, ne laisse dans l'eau qu'une très faible quantité de CO^3Na^2 libre. Pratiquement le CO^3Na^2 libre ne doit pas dépasser 10 gr. par mètre cube, ou dix millionièmes.

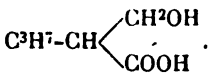
La détermination de cette quantité comprise entre A et B doit être faite en se guidant sur le but poursuivi dans l'épuration chimique de l'eau, et en réalisant les conditions pratiques de temps et de température de l'épuration.

Si l'eau est épurée à la température ordinaire Q sera très voisin de A, si au contraire l'eau est employée à l'ébullition (chaudières à vapeur) Q se rapprochera de B.

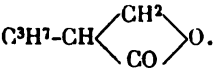
N° 24. — Sur les acides αα-dialcoylhydracryliques ; par MM. E. E. BLAISE et L. MARCILLY.

Tandis que l'étude des acides alcools secondaires et tertiaires s'est développée rapidement, celle des alcools acides primaires n'a donné jusqu'alors qu'une douzaine de représentants dont un seul appartient à la série β : l'acide hydracrylique. Aucune méthode n'a permis jusqu'ici de les préparer avec facilité.

M. Kiliani (1) a cependant obtenu, par réduction de l'isosaccharine, un acide qui répondrait à la constitution :



et donnerait une lactone par déshydratation :



Les faits que nous connaissons actuellement nous permettent de supposer que ces corps n'ont pas la constitution que leur attribue

(1) KILIANI, *D. ch. G.*,, 1885, t. **18**, p. 636.

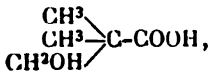
M. Kiliani : l'acide α-propylhydracrylique doit en effet se deshydrater en donnant un acide non saturé et non une lactone, car on ne connaît aucun acide-alcool β qui fournisse une lactone par déshydratation.

L'un de nous (1), dans une récente communication, a donné un procédé général de synthèse des β-oxyacides primaires. Cette méthode, dérivée de celle de Reformatsky, consiste à condenser les éthers bromés de la série grasse avec le trioxyméthylène en présence du zinc et à décomposer ensuite le dérivé organométallique obtenu par l'eau.

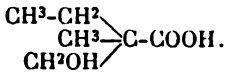
Les éthers bromés en α donnent dans ces conditions les β-oxyacides primaires.

Les β-oxyacides primaires peuvent se diviser en deux groupes : les acides α-alcoyl- et les acides α-dialcoylhydracryliques.

Les recherches que nous exposons actuellement sont relatives aux acides α-dialcoylhydracryliques, et, parmi ceux-ci, aux acides oxypivalique et αα-méthyléthylhydracrylique :



Ac. oxypivalique.



Ac. αα-méthyléthylhydracrylique.

Condensation du bromoisobutyrate d'éthyle avec le trioxyméthylène en présence du zinc.

Dans un ballon d'un litre, on met 14 gr. de trioxyméthylène sec, finement pulvérisé, et trituré avec 120 gr. de benzène pur et sec ; on ajoute 35 gr. de zinc en frisure fine et 40 gr. d'éther bromé. On adapte un réfrigérant ascendant, et on amorce la réaction en chauffant à feu nu jusqu'à ce que l'ébullition se continue d'elle-même quand on cesse de chauffer. On modère la réaction, quand elle tend à être trop tumultueuse, en plongeant le ballon dans l'eau froide. On ajoute, par petites portions, encore 40 gr. d'éther bromé, au fur et à mesure que la réaction se calme, sans la laisser s'arrêter. Quand elle semble terminée, on chauffe au bain-marie à reflux pendant une 1/2 heure, et on met de côté cette opération. On en fait une autre que l'on réunit à la première, et ainsi de suite, jusqu'à ce que la quantité de liquide soit assez importante pour être traitée. On verse le produit de condensation dans un égal volume d'eau, ce qui donne un volumineux précipité d'oxyde de

(1) E. E. Blaise, *Comptes rendus*, 1902, p. 551.

zinc ; on ajoute par petites portions de l'acide sulfurique à 20 0/0, en agitant, de façon à dissoudre tout l'oxyde de zinc, et en évitant un échauffement notable. Il est bon d'essorer à ce moment pour se débarrasser du trioxyméthylène restant, qui gênerait dans la suite des opérations. On décante et on lave la solution benzénique, 2 fois à l'acide sulfurique à 20 0/0, une fois à l'ammoniaque étendue de son volume d'eau, puis une fois à l'acide sulfurique à 20 0/0 et enfin à l'eau. Ces lavages sont nécessaires pour débarrasser le produit du zinc. Le lavage à l'ammoniaque enlève les dernières traces de zinc et une grande partie du trioxyméthylène qui se trouve dissous dans la masse. On sèche ensuite la solution benzénique sur du sulfate de sodium anhydre, on filtre, on chasse le benzène en distillant dans un appareil à colonne, au bain-marie, dans le vide, et on fractionne le résidu.

La condensation se fait avec une extrême facilité quand on se place dans de bonnes conditions. Il est même nécessaire de la ralentir en refroidissant le ballon dans un bain d'eau froide, sans quoi le réfrigérant ne pourrait suffir à condenser tout le benzène. Nous avons observé cependant qu'il y avait intérêt à effectuer la condensation assez rapidement. Il faut employer du benzène pur et sec : nous avons vu des cas où la condensation a refusé de se produire avec du benzène impur, et si elle a eu lieu quelquefois dans ces conditions, c'est sans vigueur et avec de mauvais rendements en oxypivalate d'éthyle. Le benzène purifié au chlorure d'aluminium semble se prêter le mieux à cette réaction. Il faut employer d'autre part du zinc en frisure aussi fine que possible, et du trioxyméthylène très sec et très finement pulvérisé. On ne peut arriver à sécher complètement le trioxyméthylène dans le vide sur l'acide sulfurique concentré ; il faut le chauffer pendant longtemps au bain d'huile à 120-130° pour l'obtenir parfaitement sec. On augmente sensiblement le rendement en oxypivalate d'éthyle en triturant soigneusement ce trioxyméthylène avec le benzène. La première opération, avec du zinc neuf, est toujours assez longue à amorcer, on aura intérêt à la déterminer le plus vite possible, pour éviter de chauffer inutilement le mélange, ce qui favorise les réactions secondaires. Si on ajoute un peu de zinc ayant servi à une opération analogue, il sera très facile d'amorcer ; il est donc bon de conserver les résidus de zinc d'une opération pour amorcer l'opération suivante, ou mieux, de se servir du même ballon dont on aura décanté la partie liquide, en lavant le résidu métallique. Si l'on ne dispose pas de zinc amorcé, on en chauffera un peu, dans un tube à essais, avec de l'éther bromé, lequel réagira

très vivement : quand le zinc sera bien attaqué, on projettera le tout dans le ballon à amorcer, il suffira alors de chauffer légèrement le ballon pour que la réaction s'effectue. Quand la réaction se produit énergiquement et qu'on est obligé de la ralentir, on est à peu près sûr d'obtenir un bon rendement ; celui-ci est, au contraire, considérablement diminué quand elle est lente, surtout si les impuretés des produits entrant en réaction en sont la cause. On devra naturellement employer des produits secs pour cette réaction et éviter toute trace d'humidité.

Une série d'opérations a été faite avec 1.000 gr. de bromoisobutyrate d'éthyle. Ces opérations ont donné :

1° 391 gr. d'un éther passant à 84-86° sous 16 mm.

2° 19gr,5 passant à 110-116° sous 12 mm. ;

3° 50 gr. passant à 150-160° sous 15 mm. ;

4° 40 gr. environ de résidu indistillable, dont nous n'avons pu isoler aucun corps défini.

Première portion. — L'éther passant à 84-86° sous 16 mm. n'a pas été analysé directement. Nous l'avons d'abord saponifié, une partie par la potasse alcoolique, une autre par la potasse aqueuse.

Saponification en milieu alcoolique. — Une solution faite avec 170 gr. de potasse à 70 0/0 et 400 gr. d'alcool à 90° a été versée avec précaution sur 200 gr. d'éther. Le mélange s'est échauffé, la réaction a été assez vive, nous l'avons terminée en chauffant au bain-marie à reflux pendant 20 minutes. Le liquide a laissé déposer par refroidissement de belles paillettes de sel de potassium qui ont été essorées et séchées, il y en avait 85 gr. Le liquide essoré a été neutralisé avec de l'acide chlorhydrique étendu, l'alcool en a été chassé par évaporation au bain-marie, le sel de potassium séparé précédemment a été redissous dans cette solution et l'acide total mis en liberté par l'acide chlorhydrique. Il ne s'est rien séparé, et nous avons épuisé 3 fois à l'éther, en prenant chaque fois un volume d'éther égal à la moitié du volume de la solution à épuiser.

La solution éthérée a été séchée sur du sulfate de sodium anhydre, filtrée et distillée au bain-marie. Le résidu s'est solidifié en une masse cristalline. Cet épuisement à l'éther a fourni 132 gr. d'acide brut. Le liquide épuisé a été évaporé à sec au bain-marie et l'épuisement du résidu sec par l'éther lui a enlevé de nouveau 35 gr. d'acide brut qui a été réuni au premier.

Saponification par la potasse aqueuse ; diisopropylcétone semicarbazone. — Nous avons versé lentement 100 gr. d'éther à sapo-

nifier dans 300 gr. de potasse aqueuse à 25 0/0. La réaction s'amorce assez facilement si on ajoute au début quelques gouttes d'alcool au mélange. Il suffit alors de chauffer et d'agiter pour faire disparaître l'éther. Il faut autant que possible n'ajouter une nouvelle quantité d'éther qu'après avoir fait dissoudre la précédente, sans quoi la réaction pourrait devenir trop vive. Vers la fin, la réaction, à elle seule, suffit à entretenir le liquide à une température voisine de l'ébullition.

On remarque pendant la saponification que le liquide dégage une forte odeur cétonique, aussi l'avons-nous fait bouillir et avons-nous recueilli ce qui a été entraîné par l'eau. Par épuisement à l'éther de cette eau, puis dessiccation, filtration et distillation de l'éther, nous avons obtenu un résidu qui, distillé, n'a guère fourni que de l'alcool dégageant une forte odeur cétonique. Cet alcool a été agité avec une solution de chlorhydrate de semi-carbazide dans l'acétate de sodium concentré ; au bout de peu de temps, il s'est précipité une semicarbazone parfaitement cristallisée. Nous l'avons fait recristalliser plusieurs fois dans un mélange d'alcool et d'eau et nous en avons fait l'analyse. — *Dosage d'azote.* 0^{gr},1004 de substance ont dégagé 22^{cc},3 d'azote mesuré humide à 11° sous 741 mm. — soit en centièmes, trouvé: N, 25.11 — calculé pour $C^8H^{17}ON^3$: N, 24.60.

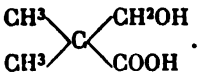
D'après cette analyse, il était probable que nous avions affaire à la semicarbazone de la diisopropylcétone. Nous avons donc préparé d'autre part la diisopropylcétone et nous en avons fait la semicarbazone en agitant cette dernière avec une solution en excès de chlorhydrate de semicarbazide dans l'acétate de sodium concentré. Cette semicarbazone s'est précipitée lentement. Recristallisée plusieurs fois dans un mélange d'alcool et d'eau, elle se présente sous la forme de belles paillettes identiques à celles obtenues précédemment. Elles fondent toutes deux, en se décomposant, à 150-151° et le mélange des deux fond au même point. Nous en avons fait l'analyse pour la comparer à la première et nous avons trouvé, comme pour celle-ci, un léger excès d'azote. — *Analyse*, 0^{gr},0875 de substance ont dégagé 19^{cc},2 d'azote mesuré humide à 16° sous 747 mm. — soit en centièmes, trouvé : N, 25.04 — calculé pour $C^8H^{17}ON^3$: N, 24.60.

La cétone formée dans la saponification est donc bien la diisopropylcétone.

Le liquide purgé de cétone par entraînement à la vapeur d'eau a été acidifié par l'acide chlorhydrique en excès de présence d'hélianthine comme réactif indicateur et épuisé à l'éther.

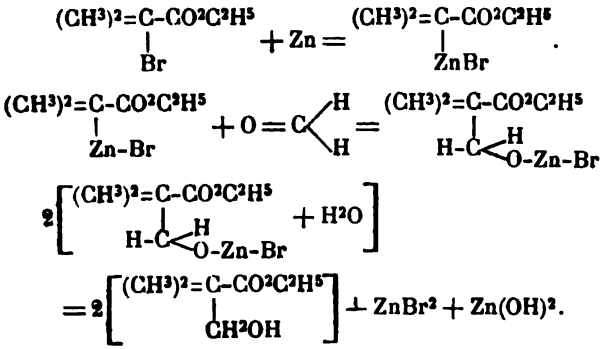
Le liquide épuisé a été évaporé à sec au bain-marie et son résidu épuisé de nouveau à l'éther. Ces solutions éthérées ont été séchées sur du sulfate de sodium anhydre, filtrées et évaporées, elles ont fourni comme résidu 80 gr. d'acide brut. Par cristallisation dans l'éther anhydre, cet acide a donné de belles aiguilles limpides fusibles à 124°.

Cet acide solide, obtenu par saponification aqueuse ou alcoolique de l'éther bouillant à 84-86° sous 16 mm. est l'acide oxypivalique.



L'étude de cet acide sera développée plus loin.

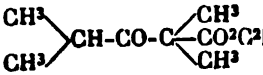
La formation de l'oxypivalate d'éthyle s'explique par les réactions suivantes



Cette réaction donne un rendement de 53 0/0. Ce rendement a pu être porté à 60 0/0, en triturant avec soin, le trioxyméthylène avec le benzène.

Comment peut-il se former de la diisopropylcétone dans la saponification de l'oxypivalate d'éthyle brut ? Evidemment elle ne se trouve point en nature dans l'oxypivalate d'éthyle brut ; les points d'ébullition de ces deux corps sont trop éloignés pour que cela soit possible. Il se trouve donc avec l'oxypivalate d'éthyle brut, un éther à point d'ébullition identique ou très voisin, et qui par saponification en milieu aqueux, donne de la diisopropylcétone.

La production d'une cétone dans ces conditions ne peut être due qu'à la présence d'un éther β-cétonique qui serait dans le cas particulier l'isobutyrylisobutyrate d'éthyle.



Il est d'ailleurs facile d'en expliquer la formation : car il résulte de la condensation de 2 molécules de dérivé organométallique :

$$(CH^3)^2C(ZnBr)\text{-}CO^2C^2H^5 + (CH^3)^2C(ZnBr)\text{-}CO^2C^2H^5$$

$$= (CH^3)^2{=}C(ZnBr)\text{-}C(O\text{-}C^2H^5)(OZnBr)\text{-}C(CH^3)^2\text{-}CO^2C^2H^5.$$

Le produit intermédiaire ainsi formé donne ensuite l'isobutyrylisobutyrate d'éthyle par décomposition sous l'influence de l'eau.

$$(CH^3)^2{=}C(Zn\text{-}Br)\text{-}C(OC^2H^5)(O\text{-}Zn\text{-}Br)\text{-}C(CH^3)^2\text{-}CO^2C^2H^5 + 2H^2O$$

$$= ZnBr^2 + Zn(OH)^2 + C^2H^5OH + (CH^3)^2CH\text{-}CO\text{-}C(CH^3)^2\text{-}CO^2C^2H^5.$$

Enfin cet éther β-cétonique saponifié, fournit la diisopropylcétone.

$$(CH^3)^2{=}CH\text{-}CO\text{-}C(CH^3)^2\text{-}CO^2C^2H^5 + H^2O$$

$$= C^2H^5OH + CO^2 + (CH^3)^2{=}CH\text{-}CO\text{-}CH{=}(CH^3)^2.$$

La quantité de cétone obtenue est extrêmement faible ; la proportion d'isobutyrylisobutyrate d'éthyle est donc très petite ; et, par suite, cet éther n'a pu être isolé. Sa présence est cependant mise hors de doute par la formation de la diisopropylcétone, et aussi par ce fait que l'acide brut, obtenu en saponifiant l'éther oxypivalique brut, en milieu alcoolique, renferme de l'acide isobutyrique résultant du dédoublement acide de l'éther β-cétonique.

Deuxième portion ; *tétraméthylsuccinate d'éthyle*. — Cette portion passant à la distillation à 110-116° sous 18 mm. a été analysée directement. — (I) 0^{gr},2411 de substance ont donné 0^{gr},5464 d'anhydride carbonique et 0^{gr},2057 d'eau ; (II) 0^{gr},2388 de substance ont donné 0^{gr},5403 d'anhydride carbonique et 0^{gr},2024 d'eau. — soit en centièmes, trouvé : C, 61.79 et 61.70 ; H, 9.61 et 9.46 — calculé pour ($C^{12}H^{22}O^4$) : C, 62.54 ; H, 9.65.

Ces analyses ne nous ont pas donné de résultat précis, le corps étant impur. Nous avons saponifié l'éther par la potasse alcoolique en opérant de la même façon que pour l'oxypivalate d'éthyle et en employant les mêmes proportions de potasse d'alcool et d'éther. La masse s'est échauffée d'elle-même, une fois la réaction amorcée. Nous avons chauffé pendant 20 minutes à reflux au bain-marie ; par refroidissement, le sel de potassium se trouvant être

insoluble dans le milieu, s'est précipité presque totalement. Nous l'avons essoré, lavé à l'alcool et séché, il y en avait 18 gr. et nous étions partis de 19 gr. d'éther. Ce sel de potassium a été dissous dans l'eau et acidifié par l'acide chlorhydrique en excès. Il s'est précipité l'acide cherché, peu soluble dans l'eau froide. Nous l'avons essoré et fait recristalliser dans l'eau bouillante plusieurs fois, non sans remarquer qu'il dégageait une forte odeur de camphre en le chauffant avec de l'eau. Nous l'avons séché et analysé. — *Analyse.* 0gr,2517 de substance ont donné 0gr,5100 d'anhydride carbonique et 0gr,1779 d'eau — soit en centièmes, trouvé : C, 55.26; H, 7.92 — calculé pour $C^8H^{14}O^4$: C, 55.12; H, 8.11.

Ce corps est l'acide tétraméthylsuccinique. Il fond à 195° comme celui obtenu par MM. Brown, Walker (1). Nous avons préparé son anhydride en le distillant avec son poids d'anhydride acétique. Cet anhydride est passé à la distillation à 224-226° et s'est pris en masse. Cristallisé plusieurs fois dans l'éther de pétrole 20-40°, il possède bien l'odeur camphrée, surtout à chaud, et fond comme celui obtenu par MM. Auwers et Meyer (2), à 147° en se sublimant très vite.

Il s'est donc fait du tétraméthylsuccinate d'éthyle dans la condensation.

Cette réaction s'est effectuée par un mécanisme fort simple : 2 molécules de bromoisobutyrate d'éthyle, réagissant en même temps sur un atome de zinc, se sont unies, avec départ de brome, et formation de bromure de zinc.

$$\begin{array}{l}(CH^3)^2=C-CO^2C^2H^5\\ \qquad\quad |\\ \qquad\quad Br\end{array} \qquad\qquad \begin{array}{l}(CH^3)^2=C-CO^2C^2H^5\\ \qquad\quad |\\ (CH^3)^2=C-CO^2C^2H^5\end{array}$$
$$+ Zn = \qquad\qquad + ZnBr^2.$$
$$\begin{array}{l}\qquad\quad Br\\ \qquad\quad |\\ (CH^3)^2=C-CO^2C^2H^5\end{array}$$

Cette réaction s'est effectuée avec un rendement de 8,3 0/0.

Troisième portion ; *tétraméthyl-β-oxyglutarate d'éthyle.* — Cette portion passant à la distillation de 151-160° sous 15 mm. a été analysée directement, comme la précédente. — *Analyse.* 0gr,2245 de substance ont donné 0gr,4994 d'anhydride carbonique et 0gr,1794 d'eau — soit en centièmes, trouvé : C. 60.66; H, 89.5 — calculé pour $C^{13}H^{24}O^5$: C, 59.93; H, 9.31.

(1) *Liebig's Ann.*, 1893, t. 274, p. 49.
(2) *D. ch. G.*, 1892, t. 25, p. 304.

Cet éther étant légèrement impur a été saponifié par la potasse alcoolique. Nous avons fait dissoudre 45 gr. de potasse à 70 0/0 dans 100 gr. d'alcool à 90°, et nous avons versé cette solution, peu à peu, sur 50 gr. d'éther, puis nous avons chauffé au bain-marie à reflux pendant 20 minutes. Par refroidissement, il ne s'est point déposé de sel de potassium, comme dans le cas précédent. Nous avons étendu d'eau, neutralisé avec l'acide chlorhydrique étendu, en évitant l'échauffement, puis chassé l'alcool par évaporation au bain-marie. Nous avons mis l'acide en liberté par l'acide chlorhydrique en excès. Il ne s'est rien précipité. Nous avons épuisé 3 fois à l'éther, séché la solution éthérée sur du sulfate de sodium anhydre, filtré et évaporé au bain-marie. Nous avons obtenu une masse visqueuse qui a cristallisé au bout de quelques jours. Par plusieurs cristallisations dans un mélange de benzène et d'éther acétique, nous avons obtenu l'acide $\alpha\alpha\alpha'\alpha'$ tétraméthyl-β-oxyglutarique pur fondant à 169-170°, comme celui obtenu antérieurement par l'un de nous (1).

$$(CH^3)^2=C\text{-}COOH$$
$$\vert$$
$$CHOH \quad .$$
$$\vert$$
$$(CH^3)^2=C\text{-}COOH$$

Analyse. — 0^{gr},1837 de substance ont donné 0^{gr},3581 d'anhydre carbonique et 0^{gr},1290 d'eau — soit en centièmes, trouvé : C, 53.16; H, 7.87 — calculé pour $C^9H^{16}O^5$: C, 52.90; H, 7.91.

De façon à n'avoir aucun doute sur l'identité de cet acide nous avons préparé quelques-uns de ses dérivés.

Par action du chlorure d'acétyle, nous avons obtenu l'anhydride acétoxytétraméthylglutarique, qui, recristallisé plusieurs fois dans l'éther de pétrole 20-40°, fond à 89-90°. Le point de fusion indiqué par l'un de nous (2) est 90°; celui indiqué par M. Michailenko (3) est 88-89°.

Une partie de cet anhydride $\alpha\alpha\alpha'\alpha'$ tétraméthyl-β-acétoxyglutarique a été chauffée avec de l'eau, au bain-marie, pendant 1 heure. Il s'est dissous, et, par refroidissement, il s'est déposé de belles aiguilles d'acide $\alpha\alpha\alpha'\alpha'$ tétraméthyl-β-acétoxyglutarique, qui, recristallisées plusieurs fois dans l'eau bouillante et séchées, fondaient à 171° et non à 158-159°, suivant M. Michailenko (4).

(1) E. E. Blaise, *Comptes rendus*, 1898. t. 126, p. 1810.
(2) *Comptes rendus*, 1898, t. 126, p. 1810.
(3) *Centralblatt*, 1898, t. 11, p. 885.
(4) *Journ. Soc. phys. chim. R.*, 1898, t. 30, p. 466; *Centralblatt*, 1898, t. 11, p. 985.

Le mécanisme suivant lequel il s'est formé de l'$\alpha\alpha\alpha'\alpha'$ tétramétyl-β-oxyglutarate d'éthyle, dans la condensation est fort obscur. Cette réaction s'est effectuée avec un rendement de 7,5 0/0.

(Institut chimique de Nancy.)

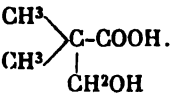
N° 25. — Sur l'acide oxypivalique ; par M. L. MARCILLY.

L'acide oxypivalique préparé et purifié par cristallisation dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole, comme nous l'avons indiqué dans une note précédente, se présente sous forme de magnifiques aiguilles parfaitement limpides, fusibles à 124° ; elles sont très solubles dans l'eau, l'alcool, le benzène ; moins dans l'éther et insolubles dans l'éther de pétrole. Sa solution dans l'éther anhydre laisse, par décantation, sur les parois du vase, une trace cristallisée très caractéristique. Ce fait ne se produit point avec sa solution dans l'éther humide. Il ne possède point d'odeur ; sa saveur rappelle celle de l'acide citrique. — *Titrage.* (I) 0^{gr},3686 d'acide ont exigé 6^{cc},2 de soude demi normale pour virer à la phénolphtaléine ; (II) 0^{gr},5548 d'acide ont exigé 9^{cc},35 de soude demi normale pour virer à la phénolphtaléine — soit en centièmes, trouvé : M monobasique, 118.9 et 118.6 — calculé pour $C^5H^{10}O^3$: M, 118.1. — *Analyse.* 0^{gr},2253 de substance ont donné 0^{gr},4195 d'anhydride carbonique et 0^{gr},1723 d'eau — soit en centièmes, trouvé : C, 50.78 ; H, 8.48 — calculé pour $C^5H^{10}O^3$: C, 50.80 ; H, 8.55.

La constitution de l'acide oxypivalique a été déterminée, par oxydation. L'oxydation complète a fourni de l'acide diméthylmalonique.

Sur une solution de 5 gr. d'acide dans 20 gr. d'eau, nous avons versé goutte à goutte, une solution de 6 gr. d'acide chromique, dans 15 gr. d'acide sulfurique à 60 0/0. En agitant, la solution est devenue verte assez rapidement. Nous l'avons laissée au repos pendant quelque temps, nous y avons ajouté quelques gouttes de bisulfite de sodium pour détruire l'excès d'acide chromique et nous avons ensuite épuisé plusieurs fois à l'éther. La solution éthérée, séchée sur du sulfate de sodium anhydre, puis filtrée et évaporée, a laissé un résidu qui s'est solidifié en une masse cristalline. Recristallisé dans l'éther, ce produit a été identifié à l'acide diméthylmalonique pur : il fond à 192-193° ; son mélange avec l'acide diméthylmalonique pur fond au même point ; par distillation sèche il a fourni de l'acide isobutyrique, en se décomposant ; cet acide isobutyrique, redistillé, a passé à 153-154° à la pression atmosphé-

rique. Les faits précédents établissent la constitution de l'acide oxypivalique qui ne peut être que la suivante :



La conductibilité de l'acide oxypivalique a été déterminée à 25°.

Nous avons pris pour la mobilité de l'hydrogène à 25° le nombre 346,4. Le μ_∞ du sel de sodium a été évalué égal à 80.

$$\mu_\infty \text{ acide} = 80 + 346,4 = 376,4.$$

V.	μ.	100 α.	K.
32	7,83	2,08	0,00138
64	11,12	2,95	141
128	15,47	4,11	138
256	21,93	5,83	141
512	30,45	8,09	139
1024	41,95	11,15	137

K moyen..... 0,00139

En prenant pour la mobilité de l'hydrogène à 25° le nombre 265 qui semble plus exact, on trouve comme K moyen le nombre 0,00126. Le nombre obtenu plus haut : 0,00139, permet de comparer l'acide oxypivalique à quelques autres acides :

Acides.	Valeur de K.
Acétique.....	0,00180
Isobutyrique.....	0,00144
Propionique.....	0,00134
α-Oxy-isobutyrique.....	0,00106
Pivalique.....	0,000978

Ces résultats montrent que l'introdution de l'oxhydryle alcoolique augmente légèrement l'acidité de la molécule : en effet, d'après ces mesures de conductibilité, l'acide oxypivalique est plus énergique que l'acide pivalique. Ce résultat concorde d'ailleurs avec les faits déjà connus. Mais on voit, d'autre part, que l'acide oxypivalique est, par rapport à l'acide acétique, par exemple, un acide faible. Ce fait explique certaines particularités, et, entre autres, la façon dont l'acide oxypivalique se comporte vis-à-vis des amines; en effet il ne donne d'amides qu'avec les amines à fonction grasse.

Sels : *Oxypivalate de potassium* $(CH^3)^2(CH^2OH)C\text{-}CO^2K$. — Dans une solution d'acide oxypivalique dans l'alcool absolu, on verse,

goutte à goutte, une solution de potasse dans l'alcool absolu, jusqu'au virage, en présence de phénolphtaléine, comme réactif indicateur. Par évaporation de l'alcool, nous avons obtenu de beaux cristaux d'oxypivalate de potassium, fusibles vers 234°. — *Analyse.* 0gr,5362 de sel ont donné 0gr,2966 de sulfate de potassium — soit en centièmes, trouvé : K, 25.09 — calculé pour $C^5H^9O^3K$: K, 25.05.

Ce sel est très soluble dans l'eau; c'est pourquoi il faut le faire cristalliser dans l'alcool absolu où il est très soluble à chaud et peu à froid.

Oxypivalate de sodium $C^5H^9O^3Na$. — Ce sel a été préparé de la même façon que le sel de potassium. Il cristallise beaucoup moins facilement — *Analyses.* (I) 0gr.6934 de sel ont donné 0gr.3485 de sodium. — *Titrages.* (II) 0gr,5548 d'acide oxypivalique ont exigé 9cc,35 de soude demi normale pour virer à la phénolphtaléine; (III) 0gr,3686 d'acide oxypivalique ont exigé 6cc,2 de soude demi normale pour virer à la phénolphtaléine — soit en centièmes, trouvé : Na, 16.30, 16.26 et 16.24 — calculé pour $C^5H^9O^3Na$: Na, 16.44.

Oxypivalate d'ammonium $C^5H^{13}O^3N$. — Ce sel se précipite à à l'état de pureté lorsqu'on fait barboter du gaz ammoniac sec dans une solution d'acide oxypivalique dans l'éther anhydre. Insoluble dans l'éther, il se dissout assez facilement dans l'alcool à chaud d'où il cristallise, par refroidissement lent, en magnifiques feuillets. Il est très soluble dans l'eau. Par l'action de la chaleur, il se dissocie à une température relativement basse. Chauffé lentement, il fond à 124°, et son mélange avec l'acide oxypivalique fond au même point. Si on le projette sur le mercure chauffé à une température légèrement supérieure à 124° il fond instantanément. — *Analyse.* 0gr,7201 de substance ont donné une quantité d'ammoniaque correspondant à 10cc,39 d'acide sulfurique quart-normal — soit en centièmes, trouvé : N, 10.13 — calculé pour $C^5H^{13}O^3N$: N, 10.38.

Oxypivalate de calcium $C^{20}H^{36}O^{12}Ca^2 + 3H^2O$. — Sur 5 gr. d'acide oxypivalique dissous dans l'eau, nous avons fait réagir, à chaud, un excès de carbonate de calcium. Nous avons filtré bouillant et par refroidissement, il s'est déposé de très fines aiguilles d'oxypivalate de calcium. Recristallisées une fois dans l'eau bouillante, elles ont été essorées et séchées à l'air. Ce corps est hydraté. — *Analyses.* 0gr,6653 de sel hydraté ont perdu 0gr,0599 d'eau dans l'étuve à 100° — soit en centièmes, trouvé : H^2O, 9.00 —

calculé pour $C^{20}H^{36}O^{12}Ca^2 + 3H^2O$: H^2O, 8.97. — $0^{gr},6653$ de sel hydraté ont donné $0^{gr},2939$ de sulfate de calcium — soit en centièmes, trouvé : Ca, 12.99; — calculé pour $C^{20}H^{36}O^{12}Ca^2 + 3H^2O$: Ca, 13.27.

Ce sel est très peu soluble dans l'alcool et la plupart des dissolvants. Il se décompose sans fondre.

ÉTHERS : *Oxypivalate d'éthyle* $\begin{matrix}(CH^3)^2=C-CO^2C^2H^5\\ \quad\quad\quad\

d'acide sulfurique concentré et nous avons chauffé le tout au bain-marie à reflux pendant 6 heures. Après refroidissement nous avons versé le produit de la réaction sur de la glace, puis épuisé la partie aqueuse au moyen de l'éther. La solution éthérée a été lavée à refus avec une solution de bicarbonate de potassium, puis séchée sur du sulfate de sodium anhydre, filtrée et évaporée. Elle a laissé un résidu qui, distillé, a fourni 11 gr. d'oxypivalate de méthyle pur bouillant sans décomposition à 177-178° sous 740 mm. — *Analyse.* 0gr,1795 de substance ont donné 0gr,3579 d'anhydride carbonique et 0gr,1488 d'eau — soit en centièmes, trouvé : C, 54.38; H, 9.27 — calculé pour $C^6H^{12}O^3$: C, 54.50; H, 9.15.

Densité de l'oxypivalate de méthyle à 20°.

Poids d'eau contenue dans le picnomètre à 20°.....	0gr,4153
Poids d'éther contenu dans le picnomètre à 20°.....	0,4314

$$d_4^{20} = \frac{4314 \times 0,99707}{4153} + 0,0012, \text{ soit : } 1,0365.$$

Amides. — Les essais de préparation d'amides avec l'ammoniaque, l'aniline et la paratoluidine sont restés sans résultat.

Une solution d'ammoniaque sèche, en excès, dans l'alcool absolu, a été chauffée à 100°, en tube scellé, pendant 6 heures, avec de l'oxypivalate d'éthyle. L'alcool a été distillée, l'oxypivalate d'éthyle est resté non altéré. Le même essai a été répété en chauffant pendant 8 heures à 180°. L'oxypivalate d'éthyle est resté non altéré.

Nous avons chauffé au bain-marie pendant 6 heures en tube scellé, de l'oxypivalate d'éthyle avec de l'ammoniaque aqueuse en excès. Tout est entré en dissolution. Nous avons chauffé le produit de la réaction dans le vide pour le débarrasser d'alcool, d'eau et d'ammoniaque. Il est resté comme résidu de l'acide oxypivalique presque pur. Nous l'avons débarrassé d'huile en l'écrasant sur une plaque poreuse et l'avons fait cristalliser plusieurs fois dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole. Il fond à 124° et son mélange avec l'acide oxypivalique pur fond au même point.

Nous nous sommes alors adressé à l'oxypivalate d'ammonium. Ce sel a été chauffé pendant six heures à 130° en tube scellé. Il nous a fourni un produit huileux, à odeur repoussante, d'où nous n'avons pu tirer aucun produit, ni cristallisable, ni distillable.

L'essai de préparation de l'anilide et du paratoluide ne nous a pas non plus fourni d'amide.

Nous avons chauffé au bain d'huile, à 180°, pendant quelques heures, un mélange à poids égaux d'aniline et d'acide oxypivalique.

La réaction donne naissance à une certaine quantité d'eau qui se condense sur les parois du vase. Après refroidissement, la masse reste liquide, et, reprise par l'acide chlorhydrique étendu, elle fournit un résidu insoluble. Ce résidu n'est pas l'anilide cherché car il est soluble dans les carbonates alcalins, mais simplement un produit de déshydratation de l'acide oxypivalique. En somme, l'aniline n'entre pas en réaction et le corps formé résulte simplement de l'action de la chaleur sur l'acide oxypivalique, action qui sera étudiée plus loin.

Avec la paratoluidine, les résultats sont identiques.

Les amines à fonction grasse nous ont donné des amides avec la plus grande facilité.

Oxypivalate de benzylamine; benzylamide de l'acide oxypivalique. — Dans une solution d'acide oxypivalique dans l'éther, nous avons versé, par petites portions, la quantité correspondante de benzylamine. L'éther s'est échauffé, et il s'est fait un volumineux précipité d'oxypivalate de benzylamine.

Ce corps a été essoré; nous l'avons fait recristalliser dans un mélange d'alcool et d'éther, nous avons obtenu ainsi de très fines aiguilles fusibles à 109-108°. — *Analyse.* 0^{gr},1526 de substance ont dégagé 8^{cc},2 d'azote mesuré humide à 12° sous 756 mm. — soit en centièmes, trouvé : N, 6.31 — calculé pour $C^{12}H^{19}NO^3$: N, 6.25.

Par action de la chaleur sur ce sel de benzylamine, nous avons obtenu l'amide correspondante. L'oxypivalate de benzylamine a été chauffé dans un bain d'huile à 200-220° pendant 3 heures. Le produit a été ensuite versé dans l'éther, où il s'est dissous. Par évaporation de l'éther l'amide a cristallisé en très jolies tablettes. Le corps a été débarrassé d'huile en l'écrasant sur une plaque poreuse, après quoi, il cristallisa très facilement, dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole. Par plusieurs cristallisations, nous avons obtenu de belles tablettes limpides fusibles à 64°, insolubles dans l'éther de pétrole, solubles dans la plupart des dissolvants. — *Analyse.* 0^{gr},2251 de substance ont dégagé 13^{cc},2 d'azote mesuré humide à 10° sous 746^{mm},5 — soit en centièmes, trouvé : N, 6.84 — calculé pour $C^{12}H^{17}NO^2$: N, 6.78.

Phénylhydrazide de l'acide oxypivalique

$$(CH^3)^2=C(CH^2OH)-CO-NH-NH-C^6H^5$$

— Un mélange de 3 gr. d'acide oxypivalique et de 2^{gr},74 de phé-

nylhydyrazine a été chauffé au bain d'huile à 120° pendant 3 heures. Après 3 heures, le mélange, ne dégageant plus rien, a été versé dans l'éther anhydre, où la phénylhydrazide est restée insoluble, tandis que ses impuretés se sont dissoutes. Par essorage nous avons obtenu un corps presque pur; nous l'avons fait recristalliser cependant dans l'éther acétique, et nous avons obtenu de belles paillettes, à reflet jaunâtre, fusibles à 173°, insolubles dans l'eau. — *Analyse.* 0gr,1335 de substance ont dégagé 15cc,4 d'azote mesuré humide à 11° sous 755 mm. — soit en centièmes, trouvé : N, 13.59 — calculé pour $C^{11}H^{16}N^2O^2$: N, 13.49.

ETHERS DE LA FONCTION ALCOOLIQUE : *Acétoxypivalate d'éthyle* $(CH^3)^2=C-CO^2C^2H^5$ / $CH^2-O-CO-CH^3$. — Pour préparer ce corps, nous sommes partis de l'oxypivalate d'éthyle pur, obtenu par éthérification de l'acide oxypivalique. Sur 5 gr. de cet éther, nous avons versé 5 gr. de chlorure d'acétyle goutte à goutte.

Une fois la réaction calmée, nous avons chauffé, pendant 20 minutes, au bain-marie, à reflux. Le produit de la réaction, après refroidissement complet, a été versé sur de la glace. Après avoir neutralisé presque complètement par le carbonate de sodium, nous avons épuisé à l'éther; et la solution éthérée a été lavée à refus au bicarbonate de potassium, ensuite séchée sur du sulfate de sodium anhydre, puis évaporée. Il est resté comme résidu de l'acétoxypivalate d'éthyle bouillant à point fixe : 94° sous 16 mm. et sans décomposition à 202° sous 750 mm. — *Analyse.* 0gr,2085 de substance ont donné 0gr,4380 d'anhydride carbonique et 0gr,1596 d'eau — soit en centièmes, trouvé : C, 57.29; H, 8.49 — calculé pour $C^9H^{16}O^4$: C, 57.39; H, 8.58.

C'est un liquide plus mobile que l'oxypivalate d'éthyle, doué d'une odeur agréable.

Densité de l'acétoxypivalate d'éthyle à 20°.

Poids d'eau contenue dans le picnomètre à 20°.....	0,4153 gr
Poids d'éther contenu dans le picnomètre à 20°.....	0,4202

$$d_4^{20} = \frac{4202 \times 0{,}99707}{4153} + 0{,}0012, \text{ soit : } 1{,}0100.$$

Acide acétoxypivalique $(CH^3)^2=C-CO^2H$ / $CH^2-O-CO-CH^3$. — Sur 5 gr. d'acide oxypivalique nous avons versé goutte à goutte 5 gr. de chlorure d'acétyle. Quand la réaction s'est calmée, nous avons

chauffé au bain-marie à reflux pendant 20 minutes. Nous avons fait le vide en chauffant au bain-marie pour chasser les produits volatils. Le résidu a cristallisé par refroidissement. Nous avons obtenu de beaux cristaux d'acide acétoxypivalique par cristallisation dans l'éther de pétrole 20-40°. Ce corps fond à 56°, il est très soluble dans l'alcool et la plupart des dissolvants. — *Détermination du poids moléculaire par titrage.* 0^{gr},1546 d'acide ont exigé 9^{cc},6 de soude dixième normale pour virer à la phénolphtaléine — soit en centièmes, trouvé : M monobasique, 161.04 — calculé pour $C^7H^{12}O^4$: M, 160.12. — *Analyse.* 0^{gr},1929 de substance ont donné 0^{gr},3705 d'anhydride carbonique et 0^{gr},1282 d'eau — soit en centièmes, trouvé : C, 52.54; H, 7.40 — calculé pour $C^7H^{12}O^4$: C, 52.46; H, 7.56.

Acétoxypivalate de calcium. — Nous avons fait réagir une solution d'acide acétoxypivalique dans l'alcool sur un léger excès de carbonate de calcium. Nous avons chauffé un peu au bain-marie pour achever la réaction et nous avons filtré au papier. Le liquide filtré a laissé déposer par refroidissement de petits cristaux de sel de calcium que nous avons séchés et analysés. Ce sel est très soluble dans l'eau, il fond en se décomposant vers 260°. — *Analyse.* 1^{gr},0019 de substance ont donné 0^{gr},3778 de sulfate de calcium — soit en centièmes, trouvé : Ca, 11.12 — calculé pour $(C^7H^{11}O^4)^2Ca$: Ca, 11.20.

Acétoxypivalate de méthyle. — Ce corps a été préparé à l'aide de l'oxypivalate de méthyle, de la même manière que l'acétoxypivalate d'éthyle. Il bout sans décomposition à 191-192° sous 737 mm. — *Analyse.* 0^{gr},1498 de substance ont donné 0^{gr},3022 d'anhydride carbonique et 0^{gr},1105 d'eau — soit en centièmes, trouvé : C, 55.02; H, 8.25 — calculé pour $C^8H^{14}O^4$: C, 55.14; H, 8.10.

Densité de l'acétoxypivalate de méthyle à 20°.

Poids d'eau contenue dans le picnomètre à 20° ..... 0^{gr},4153
Poids d'éther contenu dans le picnomètre à 20° 0,4301

$$d_4^{20} = \frac{4301 \times 0,99707}{41} + 0,0012, \text{ soit : } 1,0338.$$

Ethers oxydes : *Ethoxypivalate d'éthyle* $(CH^3)^2=C(-CO^2C^2H^5)-CH^2-O-C^2H^5$ — Dans un ballon taré, nous avons versé 150 gr. d'éther anhydre, puis nous y avons filé du sodium. Par pesée, nous avons eu le poids de sodium introduit : 6^{gr},9; nous avons adapté un réfrigé-

rant ascendant au ballon et nous avons versé, d'un seul coup, par la partie supérieure, une quantité d'oxypivalate d'éthyle un peu inférieure à la quantité théorique, soit 41gr,7; de cette façon, il y avait 0gr,32 de sodium en excès. L'attaque s'est très bien faite au début, et le sodium mis à nu; mais elle s'est ralentie bientôt, au fur et à mesure qu'il s'est précipité du dérivé sodé.

Nous avons chauffé au bain-marie progressivement, de façon à maintenir l'éther continuellement à l'ébullition, pendant 8 heures; après quoi, nous avons considéré la réaction comme terminée. Nous avons alors versé dans le mélange, par la partie supérieure du réfrigérant, de l'iodure d'éthyle en léger excès. Nous en avons mis 48 gr. par petites portions, puis, nous avons fait bouillir jusqu'à ce que le mélange ait perdu presque toute alcalinité. Nous avons chauffé ainsi pendant 8 heures; l'ébullition s'est faite avec de violents soubresauts vers la fin, par suite de la formation d'un abondant précipité d'iodure de sodium.

Après ces 8 heures de chauffage, nous avons versé le mélange avec précaution, en évitant toute projection du sodium restant, sur de l'acide sulfurique étendu, où tout l'iodure s'est dissous; la solution éthérée a été lavée au bicarbonate de potassium, à l'eau additionnée d'hyposulfite de sodium, puis à l'eau pure; nous l'avons séchée ensuite sur du sulfate de sodium anhydre, puis filtrée et évaporée. Le résidu a été fractionné à la colonne. Nous avons obtenu, après plusieurs fractionnements, 34 gr. de produit bouillant à 63-65° sous 13 mm., le thermomètre est monté très vite vers 145-150° sous 13 mm.; la portion supérieure redistillée nous a donné 6gr,8 d'un produit passant à point fixe : 145-146° sous 14 mm., 154° sous 27 mm.

Acide éthoxypivalique $\begin{matrix}(CH^3)^2=C-CO^2H\\ \quad\quad\quad\

sence de l'hélianthine comme réactif indicateur, puis épuisée plusieurs fois à l'éther. La solution éthérée a été séchée sur du sulfate de sodium anhydre, puis filtrée et évaporée; elle a laissé un résidu visqueux qui a cristallisé partiellement. Au bout de quelques jours, voyant que la cristallisation avait cessé, nous avons essoré et nous nous sommes aperçu que le produit essoré était de l'acide oxypivalique. L'éther brut est donc impur, et contient de l'oxypivalate d'éthyle n'ayant pas réagi. Cette cristallisation débarrasse complètement le produit d'acide oxypivalique, car l'acide éthoxypivalique filtré dans l'essoreuse, distillé, a passé à point fixe, sans décomposition à 123° sous 22 mm.

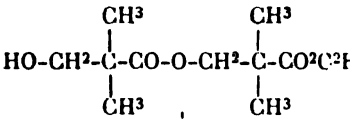
Ce corps est insoluble dans l'eau, mais il se dissout avec la plus grande facilité dans l'eau alcaline. Le titrage a été fait avec la soude dixième normale, en présence du phénolphtaléine comme réactif indicateur. — 0^{gr},2424 d'acide éthoxypivalique ont exigé 16^{cc},5 de soude dixième normale pour virer à la phtaléine — soit en centièmes, trouvé : M monobasique, 146.90 — calculé pour $C^7H^{14}O^3$: M, 146.14. — *Analyse.* 0^{gr},1982 de substance ont donné 0^{gr},4171 d'anhydride carbonique et 0^{gr},1712 d'eau — soit en centièmes, trouvé : C, 57.39; H, 9.58 — calculé pour $C^7H^{14}O^3$: C, 57.47; H, 9.67.

Ethoxypivalate de sodium. — Une solution d'acide éthoxypivalique, dans l'alcool absolu, a été neutralisée exactement par de la potasse alcoolique. Nous nous sommes servi de phénolphtaléine comme réactif indicateur; et, pour éviter un excès d'alcali, nous avons ajouté une goutte d'acide éthoxypivalique au liquide, après virage. Nous avons évaporé à sec, au bain-marie, dans le vide, et avons fait cristalliser le sel dans un mélange d'alcool méthylique et d'acétone. Nous avons obtenu de petits cristaux hygrométriques, très solubles dans la plupart des dissolvants, fusibles vers 255°. — *Analyse.* 0^{gr},4813 de substance ont donné 0^{gr},2248 de substance de potassium — soit en centièmes, trouvé : K, 20.98 — calculé pour $C^7H^{13}O^3K$: K, 21.24.

Ethoxypivalate d'éthyle. — Pour obtenir ce corps à l'état de pureté, nous avons renoncé à le fractionner. Nous avons vu que, même distillant bien, il contenait encore de l'oxypivalate d'éthyle. Les points d'ébullition de ces corps sont trop voisins, pour qu'il soit facile de les séparer par ce moyen. Nous avons éthérifié de l'acide éthoxypivalique pur. Cet acide a été dissous dans 3 fois son poids d'alcool absolu, puis nous avons saturé la solution d'acide chlorhydrique sec, à froid. Le mélange, bien bouché, a été

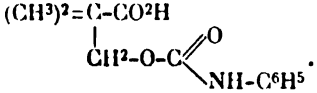
abandonné à la température ordinaire, pendant 24 heures, puis versé sur de la glace. La solution acide a été neutralisée partiellement par le carbonate de sodium, puis épuisée à l'éther. La solution éthérée a été lavée avec une solution de bicarbonate de potassium pour lui enlever les produits acides, puis séchée sur du sulfate de sodium anhydre, filtrée et évaporée. Le résidu, distillé à la colonne, a passé à point fixe : 75° sous 22 mm. Nous avons obtenu ainsi l'éthoxypivalate d'éthyle pur, doué d'une odeur agréable. — *Analyse.* 0^{gr},2048 de substance ont donné 0^{gr},4637 d'anhydride carbonique et 0^{gr},1886 d'eau — soit en centièmes, trouvé : C, 61.75; H, 10.22 — calculé pour $C^9H^{18}O^3$: C, 62.00; H, 10.43.

Oxypivalyloxypivalate d'éthyle



— La portion supérieure, obtenue dans la préparation de l'éthoxypivalate d'éthyle, distillant, en dernier lieu à point fixe : 154° sous 27 mm., a été saponifiée par la potasse alcoolique. Nous avons opéré comme pour la saponification de l'oxypivalate d'éthyle, en employant les mêmes proportions d'éther, de potasse et d'alcool. Comme dans cette dernière, il s'est déposé, par refroidissement du milieu alcoolique, le sel de potassium, que nous n'avons pas séparé cette fois. Nous avons obtenu, en fin de compte, de l'acide oxypivalique presque pur. Recristallisé, cet acide fondait à 124° et son mélange avec l'acide oxypivalique pur fondait au même point. Nous n'avons pas obtenu autre chose dans cette saponification que de l'acide oxypivalique. — *Analyse.* 0^{gr},2267 de substance ont donné 0^{gr},4682 d'anhydride carbonique et 0^{gr},1903 d'eau — soit en centièmes, trouvé : C, 58.49; H, 9.32 — calculé pour $C^{12}H^{22}O^5$: C, 58.48; H, 9.02.

Phényluréthane de l'acide oxypivalique



— Nous avons dissous 4 gr. d'acide oxypivalique dans le moins possible d'éther anhydre, et nous avons versé petit à petit cette solution dans 4^{gr},08 d'isocyanate de phényle dissous dans 20 gr.

d'éther anhydre. Le mélange a été laissé au repos pendant 24 heures, puis agité avec une solution de carbonate de sodium. La phényluréthane est passée en dissolution à l'état de sel de sodium, l'isocyanate de phényle en excès s'est décomposé. Par essorage nous avons séparé la diphénylurée formée; la partie aqueuse décantée a laissé déposer la phényluréthane insoluble par acidification à l'acide chlorhydrique. Nous avons mis un excès d'acide chlorhydrique en présence d'hélianthine comme réactif indicateur, puis essoré et lavé le précipité à l'eau. Ce corps cristallise également bien dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole ou dans l'eau bouillante. Il est soluble dans la plupart des dissolvants et fond à 126°. — *Analyse.* 0^{gr},2327 de substance ont dégagé 11^{cc},8 d'azote mesuré humide à 10° sous 741 mm. — soit en centièmes, trouvé : N, 5.89 — calculé pour $C^{12}H^{15}NO^4$: N, 5.91.

Sel de potassium. — Une solution de la phényluréthane de l'acide oxypivalique dans l'alcool absolu a été neutralisée jusqu'au virage à la phénolphtaléine par une solution de potasse dans l'alcool absolu. Un cristal de phényluréthane a été ajouté à la solution après virage pour éviter un excès d'alcali. Le sel n'a pas cristallisé par concentration. Nous avons alors évaporé à sec au bain-marie dans le vide et nous avons fait cristalliser le produit dans un mélange d'alcool et d'éther. Nous avons obtenu de petits cristaux très solubles dans l'eau, l'alcool et la plupart des dissolvants. Il fond à 129-130°. — *Analyse.* 1^{gr},0467 de substance ont donné 0^{gr},3282 de sulfate de potassium — soit en centièmes, trouvé : K, 14.09 — calculé pour $C^{12}H^{14}NO^4K$: K, 14.21.

(Institut chimique de Nancy.)

N° 26. — Sur un nouveau phénol triiodé ; par M. P. BRENANS.

Dans des communications antérieures (1), j'ai fait connaître les isomères diiodés du phénol $OH\text{-}C^6H^3{=}I^2$ 1.2.4, 1.2.6, 1.3.6, 1.3.5 et 1.3.4 ainsi que les nitrobenzènes et les anilines iodés qui leur ont donné naissance. Je me propose de décrire ici les composés iodés nouveaux que j'ai obtenus en partant de l'*orthonitraniline diiodée* $NH^2\text{-}C^6H^2I^2\text{-}NO^2$ 1.4.6.2 par la série des réactions suivantes. Le sulfate diazoïque de cette nitraniline diiodée a été décomposé avec l'iodure de potassium et changé en un *nitrobenzène triiodé* $NO^2\text{-}C^6H^2{\equiv}I^3$ 1.3.5.6. Ce dérivé nitré a donné

(1) *Bull. Soc. chim.*, t. 25, p. 629; t. 27, p. 398 et 963; t. 29, p. 227 et 603.

par réduction une *aniline triiodée* NH^2-$C^6H^2 \equiv I^3$ 1.3.5.6. Cette base a été diazotée et le diazo chauffé en présence d'eau m'a fourni le *phénol triodé* OH-$C^6H^2 \equiv I^3$ 1.3.5.6. Je vais indiquer les conditions dans lesquelles ces transformations ont été effectuées et exposer les propriétés de ces corps nouveaux.

I. *Nitrobenzène triiodé* NO^2-$C^6H^2 \equiv I^3$ 1.3.5.6. — Pour diazoter l'orthonitraniline diiodée NH^2-$C^6H^2I^2$-NO^2 1.4.6.2, on dissout 30 gr. de ce composé dans 120 cc. d'acide sulfurique. La solution est versée peu à peu et en agitant avec une turbine, dans 125 cc. d'eau glacée, le sulfate de nitraniline diiodée se précipite ainsi très divisé. Au mélange refroidi et maintenu vers 5°, on ajoute lentement et en continuant à agiter, une solution de 5gr,75 de nitrite de soude dans 50 cc. d'eau refroidie. L'addition terminée, on agite encore 2 ou 3 heures en laissant la température remonter vers 15°.

Pour obtenir le *nitrobenzène triiodé* NO^2-$C^6H^2 \equiv I^3$ 1.3.5.6, on verse goutte à goutte dans la solution du diazo ainsi préparé une dissolution concentrée de 13 gr. d'iodure de potassium; de l'azote se dégage et un précipité coloré se sépare. On achève la réaction en chauffant peu à peu la liqueur vers 60°; après refroidissement et dilution, on purifie le précipité total obtenu par dissolution dans l'alcool bouillant. La solution maintenue à l'ébullition 3 à 4 heures avec du noir animal, puis filtrée, laisse déposer à froid un corps cristallisé en prismes aplatis, jaunes, dont la composition est celle d'un *nitrobenzène triiodé* (théorie pour $C^6H^2O^2I^3N$: I, 76.04; trouvé : I, 76.13 et 76.41). D'après son origine, c'est l'isomère NO^2-$C^6H^2 \equiv I^3$ 1.3.5.6. Le rendement atteint 70 0/0 du rendement théorique.

Ce *nitrotriiodobenzène* cristallise en gros prismes, jaunes, parfois en aiguilles, fusibles à 124°. Soluble à chaud dans l'alcool méthylique, l'alcool, il est plus soluble dans les autres solvants usuels.

II. *Aniline triiodée* NH^2-$C^6H^2 \equiv I^3$ 1.3.5.6. — Le nitrobenzène triodé NO^2-$C^6H^2 \equiv I^3$ 1.3.5.6 est réduit et changé en *aniline triiodée* NH^2-$C^6H^2 \equiv I^3$ 1.3.5.6 au moyen du protochlorure d'étain. A cet effet on verse lentement une dissolution alcoolique saturée chaude de 20 gr. du dérivé nitré dans une solution tiède de 28 gr. du sel d'étain, dans 60 cc. d'acide chlorhydrique. Pour achever la réduction, on maintient quelques minutes la liqueur à l'ébullition; on distille une partie de l'alcool et entraîne le reste avec la vapeur

d'eau. On additionne peu à peu le produit de la réaction d'un excès de lessive alcaline étendue et refroidie, on recueille la base ainsi séparée, on la lave et la dissout dans l'alcool chaud. La solution filtrée bouillante laisse cristalliser l'amine en aiguilles colorées. On l'obtient à l'état de pureté parfaite en faisant bouillir quelques heures sa solution alcoolique avec du noir animal.

Cette *aniline triiodée* est en aiguilles incolores, soyeuses, fusibles à 116°. Peu soluble dans l'éther, la ligroïne, elle est plus soluble dans le benzène, l'alcool et l'acide acétique (théorie pour $C^6H^4I^3N$: I, 80.89; trouvé : I, 80.61 et 80.75).

Le *dérivé acétylé* $CH^3\text{-}CO\text{-}NH\text{-}C^6H^2 \equiv I^3$ 1.3.5.6 est préparé en maintenant 1 heure à l'ébullition l'aniline triiodée avec un excès d'anhydride acétique. On laisse refroidir et on traite par l'eau. Après dessiccation de l'amide, on le dissout dans le toluène bouillant. Il cristallise à froid en fines aiguilles, soyeuses, volatilisables à partir de 200° et fondant à 227°. Ce corps est très peu soluble dans les solvants organiques usuels.

III. *Phénol triiodé* $OH\text{-}C^6H^2 \equiv I^3$ 1.3.5.6. — Pour diazoter l'aniline triiodée $H^2N\text{-}C^6H^2 \equiv I^3$ 1.3.5.6 et la transformer en *triiodophénol* $OH\text{-}C^6H^2 \equiv I^3$ 1.3.5.6, on opère ainsi : dans 40 cc. d'acide sulfurique refroidi vers 0°, on introduit par petites portions et en agitant au moyen d'une turbine $0^{gr}.75$ de nitrite de soude, puis $4^{gr},71$ de l'aniline triiodée pulvérisée. Le mélange agité encore 2 heures jusqu'à ce que la température soit remontée à 15° est versé avec précaution dans 120 cc. de glace pilée contenue dans un ballon. On porte peu à peu la liqueur vers 60°, puis vers l'ébullition à l'aide de vapeur d'eau qu'on fait arriver dans le vase relié avec un réfrigérant à reflux. Au bout d'une demi-heure, on abandonne le tout au refroidissement.

Pour purifier le produit de la réaction qui est formé d'une masse et de fines aiguilles colorées, on le triture dans un mortier avec une solution alcaline étendue et froide; une partie entre en dissolution. La solution filtrée et additionnée d'un excès d'acide chlorhydrique fournit un précipité encore coloré qu'on traite par l'acide acétique étendu bouillant. Une partie du phénol se dissout et cristallise à froid en aiguilles incolores. En renouvelant plusieurs fois ce traitement on obtient $1^{gr},50$ de *phénol triiodé*.

Par évaporation de sa solution dans un mélange de benzène et de ligroïne, ce corps se sépare en aiguilles prismatiques, fusibles à 114°, très solubles dans les solvants organiques (théorie pour

$C^6H^3OI^3$: I, 80.72; trouvé · I, 80.38 et 80.57). C'est l'isomère 1.3.5.6.

J'ai préparé son *éther éthylique* $C^2H^5O\text{-}C^6H^2 \equiv I^3$ 1.3.5.6 en maintenant 2 heures à l'ébullition une solution alcoolique du triiodophénol renfermant la quantité calculée de potasse et un excès d'iodure d'éthyle. La liqueur, qui s'est remplie de fines aiguilles du composé éthéré, a été distillée en partie, puis le résidu a été versé dans l'eau. Le précipité total obtenu ainsi a été purifié par dissolution dans l'alcool bouillant. La solution a laissé déposer à froid de fines aiguilles, incolores, soyeuses, fusibles à 120° présentant la composition d'un *phénéthol triiodé* (théorie pour $C^8H^7OI^3$: I, 76.2; trouvé : I, 76.35).

L'*éther acétique* $C^2H^3O^2\text{-}C^6H^2 \equiv I^3$ 1.3.5.6 est préparé en chauffant à l'ébullition le triiodophénol avec un excès d'anhydride acétique. Après refroidissement, on verse la solution dans l'eau, et on dissout le précipité ainsi séparé dans l'alcool méthylique ou l'acide acétique bouillant. Cet éther cristallise à froid en fines aiguilles, incolores, fusibles à 123° (théorie pour $C^8H^5O^2I^3$: I, 74.12; trouvé : I, 73.93).

(Travail fait au laboratoire de M. le professeur Jungfleisch.)

N° 27. Sur l'oxydation de l'orthonitrotoluène; par M. Charles LAUTH.

La transformation de l'aldéhyde benzoïque ortho-nitré en indigo bleu, à l'aide de l'acétone et de la soude a été signalée en 1882 par Baeyer et Drewsen. Ce procédé élégant et si commode de synthèse de l'indigo a entraîné de nombreuses recherches ayant pour but de préparer l'aldéhyde ortho-nitré à l'aide du toluène ortho-nitré, qu'on peut se procurer aisément.

J'ai eu l'occasion de faire quelques expériences dans ce sens, et, bien que je n'aie pas atteint le but visé, j'ai constaté quelques faits qui me paraissent intéressants (plis cachetés déposés à la Société chimique, mai-juin 1901).

Parmi les nombreux agents de transformation dont j'ai étudié l'action, seuls les oxydants acides ont donné naissance à l'aldéhyde; je n'ai réussi ni avec les oxydants alcalins, ni avec les oxydants neutres, l'ozone exceptée.

Action du mélange chromique. — Lorsqu'on ajoute peu à peu 15 gr. de bichromate de K en poudre à un mélange de 10 gr.

o.nitrotoluène, 83 cmc. SO^4H^2 à 66° AB, et 17 cmc. H^2O, en agitant constamment et en maintenant la température à 10-15°, le bichromate se réduit ; après 24 heures on lave à l'eau, puis on dissout dans l'éther le résidu insoluble. A l'aide de l'acétone et de la soude on constate qu'il s'est formé de l'aldéhyde ; mais la proportion en est toujours minime ; elle ne dépasse pas 6 à 8 0/0 quelles que soient les conditions de l'expérience.

En modifiant les proportions indiquées, en prenant par exemple pour 10 gr. de nitrotoluène, 50 gr. de bichromate, 200 cmc. SO^4H^2 et 200 cmc. H^2O, on obtient 8 gr. d'acide o. nitrobenzoïque ; c'est un moyen commode et rapide d'obtenir cet acide.

Je n'ai pu trouver de méthode pratique pour transformer l'acide en aldéhyde.

Action des composés oxygénés de l'azote. — L'*acide nitrique* donne des résultats très différents selon les conditions de l'expérience. Au-dessous de 25° AB il n'y a pas d'attaque à l'ébullition. Les acides de 25 à 36° ne donnent pas d'aldéhyde à l'ébullition, mais ils forment de l'acide nitrobenzoïque. Un mélange de 5 cmc. d'acide à 36° AB, 10 cmc. H^2O, 1 gr. de nitrotoluène, chauffé à 150° en tubes clos donne 0gr,500 d'acide nitrobenzoïque dont on pourrait certainement augmenter la proportion. Il se forme en même temps un peu de crésol nitré, mais pas d'aldéhyde.

Si l'on dissout le nitrotoluène dans SO^4H^2 66° AB, ou étendu de 10 0/0 d'eau au maximum et si l'on ajoute à cette solution NO^3K (10 cmc. SO^4H^2, 5 cmc. de nitrotoluène, 9gr. NO^3K) on n'observe aucune réaction à froid, mais après une heure de chauffage à 100° et une demi-heure à 110°, le nitrotoluène est transformé en dinitro 1, 2, 4, qu'une simple cristallisation donne pur (F. 71°).

L'acide nitrique chauffé avec le nitrotoluène en présence de corps réducteurs donne naissance à de petites quantités d'aldéhyde. L'agent actif dans ces circonstances est l'*acide nitreux*. Lorsqu'on dirige le gaz préparé par l'action de l'acide nitrique sur l'acide arsénieux dans du nitrotoluène chauffé à 150-200°, on constate aisément la formation de l'aldéhyde ; la réaction paraît favorisée par la présence d'une petite quantité d'eau ; si l'on prolonge le passage du gaz, l'aldéhyde disparaît et fait place à l'acide nitrobenzoïque.

Le *peroxyde d'azote* préparé par la calcination du nitrate de plomb, sec, et dirigé dans le nitrotoluène chauffé à l'ébullition, le transforme presqu'intégralement en acide nitrobenzoïque ; je n'ai pas trouvé d'aldéhyde dans les produits de la réaction.

N° 28. — Sur le phtalate, le mellate de bismuth et le bismuth pyrophorique; par M. Paul THIBAULT.

I. *Phtalate.* — Les acides phtaliques n'agissent pas tous les trois de la même façon sur l'oxyde de bismuth, cependant ils ont une propriété commune : ils n'agissent pas sur l'oxyde de bismuth hydraté et l'acide orthophtalique agit seul sur l'oxyde anhydre, tandis que les acides isophtalique et téréphtalique (méta et para) laissent cet oxyde inattaqué.

Pour obtenir le phtalate de bismuth, on traite l'oxyde de bismuth anhydre par un excès d'acide orthophtalique en présence d'eau à l'ébullition pendant 10 ou 12 heures; au bout de ce temps l'examen microscopique ne révèle plus la présence des aiguilles jaunes opaques d'oxyde anhydre; on filtre alors à chaud et lave à l'alcool fort, ou mieux avec un mélange d'éther et d'alcool.

C'est un corps blanc cristallisé en fines aiguilles, dissociable par l'eau, insoluble dans les dissolvants ordinaires, soluble dans les acides minéraux avec mise en liberté d'acide phtalique et formation du sel de bismuth correspondant. Traité par les alcalis, il laisse un résidu contenant la totalité du bismuth sous forme d'oxyde : c'est un sel de bismuth.

Il peut être chauffé jusqu'à + 300° sans fondre ni se décomposer.

L'analyse conduit à la formule $\left(C^6H^4{<}\frac{CO^2}{CO^2}\right)^3Bi^2 + {}^1/_2Bi^2O^3$.

Les chiffres trouvés sont : trouvé : C, 25.22 et 24.84; H, 1.59 et 1.45; Bi, 54.78 et 54.95; O (par diff.), 18.41 et 18.76 — calculé pour $\left(C^6H^4{<}\frac{CO^2}{CO^2}\right)^3Bi^2 + {}^1/_2Bi^2O^3$: C, 25.26; H, 1.05; Bi, 54.73; O, 18.96.

II. *Mellate.* — L'acide mellique en solution aqueuse moyennement concentré agit très rapidement à chaud sur les oxydes de bismuth anhydre et hydraté.

Quand la réaction est terminée, on lave à l'eau ou à l'alcool et on sèche à l'étuve à + 110°; qu'on opère avec l'oxyde anhydre ou hydraté, le produit obtenu est le même.

Il répond à la formule $C^6(CO^2)^6Bi^2$, les chiffres trouvés à l'analyse étaient : trouvé : C, 18.77 et 18.57; H, 0.10 et 0.05; Bi, 54.21 et 54.54; O (par diff.), 26.92 et 26.84 — calculé pour $C^6(CO^2)^6Bi^2$: C, 19.11; H, 0.00; Bi, 55.31; O, 25.55.

C'est un corps blanc formé de cristaux aiguillés, *non décomposés par l'eau même à l'ébullition*, l'alcool, etc., insoluble dans les dis-

solvants ordinaires et l'acide acétique même concentré et bouillant, mais soluble dans les acides minéraux avec mise en liberté d'acide mellique; les alcalis le décomposent en laissant l'oxyde de bismuth comme résidu.

Chauffé à + 210°, on n'observe ni fusion, ni décomposition; sa densité à + 20° est 4,04.

La décomposition du mellate de bismuth par la chaleur, nous a permis d'obtenir un bismuth pyrophorique d'une part et de vérifier sa composition d'autre part.

Pour cela nous avons chauffé du mellate de bismuth en tube scellé après y avoir fait le vide à la pompe à mercure, au-dessus de + 350°, car au-dessous de cette température, vers + 340°, la masse blanche devient grisâtre, ce qui indique un commencement de décomposition, mais celle-ci ne devient pas totale, même en maintenant la température pendant plusieurs heures.

Notons en passant que nous n'avons pas remarqué la sublimation d'acide pyromellique signalée par plusieurs auteurs dans la décomposition de l'acide mellique et de certains mellates.

On obtient ainsi une masse noire formée d'un mélange de carbone et de bismuth très divisée qui, traitée dans le tube même où elle a été préparée, n'est attaquée que très lentement par l'acide chlorhydrique et très vivement par l'acide azotique. Projetée dans l'air, elle s'enflamme spontanément en donnant d'épaisses fumées jaunes dues à la formation d'oxyde de bismuth, c'est donc un *bismuth pyrophorique*.

Les gaz dégagés pendant la décomposition sont recueillis et analysés sur le mercure, le tableau ci-joint résume les résultats expérimentaux :

	POIDS de matière employée.	PRESSION atmosphérique au moment de la lecture du volume gazeux.	TEMPÉRATURE au moment de la lecture du volume gazeux.	VOLUME observé.	VOLUME ramené à 0° et 760mm.	VOLUME du gaz non absorbé par les lessives alcalines.	POIDS de CO^2.	POIDS de CO^2 exigé par la théorie.
	gr			cc	cc	cc	gr	gr
I.....	1,467	767mm	25°	279,5	258,5	0,7	0,509	0,513
II.....	1,287	767	26	247,1	227,4	0,4	0,448	0,451
III.....	1,514	763	19	284,6	267,2	1,1	0,526	0,531

En résumé, nous avons pu préparer un phtalate de bismuth cristallisé, et nous avons constaté que ce sel ne se forme qu'avec

l'acide orthophtalique agissant sur l'oxyde de bismuth *anhydre*. Nous avons aussi réussi à obtenir un mellate de bismuth cristallisé dont la décomposition par la chaleur dans le vide nous a donné un bismuth pyrophorique.

(Travail fait au laboratoire de pharmacie chimique de l'École de pharmacie de Paris.)

N° 29. — Recherche de l'acétone dans l'urine ; par M. VOURNASOS (d'Athènes).

Avec le même réactif que nous avons déjà donné (1) pour la recherche de l'acide lactique dans le suc gastrique, on peut rechercher des proportions minimes d'acétone dans l'urine, et même des traces de ce corps qui échappent à la sensibilité des autres réactifs employés jusqu'à ce jour.

Ce réactif est une solution d'iode dans la méthylamine ou l'aniline. Il agit sur l'acétone de la même manière que sur l'acide lactique, c'est-à-dire qu'en milieu alcalin il provoque la formation d'iodoforme qui entre simultanément en combinaison avec l'azote de l'amine, donnant lieu à un isonitrile, dans ce cas l'isocyanure de méthyle (méthylcarbylamine). Ce dernier composé est facilement reconnaissable à son odeur extrêmement caractéristique. La sensibilité de cette réaction est de 1 : 100.000.

Dans plusieurs cas, comme par exemple dans le diabète sucré, les carcinomes de l'estomac ou de l'intestin, le morphinisme chronique, les autointoxications, etc. on a constaté la présence de l'acétone dans l'urine, 15-20 jours après l'apparition des symptômes aigus de la maladie avec les réactifs ordinaires. Mais le réactif ci-dessus dont nous nous servons depuis quelque temps, contribue beaucoup à diagnostiquer une des dites maladies, rendant évidente l'existence de l'acétone, dès les premiers jours de la maladie.

La recherche de l'acétone d'après le procédé que je propose, peut se faire directement sur l'urine à analyser, au cas où elle ne contient pas de substances pouvant causer la même réaction ; l'alcool, le chloroforme et l'acide lactique. On s'assure au moyen d'un examen préalable de l'absence de ces corps, après quoi on opère ainsi :

On filtre 10 cc. de l'urine à examiner que l'on alcalinise avec 1 cc. d'une solution de soude caustique à 1 : 10. Dans le filtrat on

(1) Vournasos, *Zeitschrift für angew, Chemie*, t. 15, p. 173.

ajoute 1 cc. du réactif, qu'on prépare, au moment même de l'expérience, en prenant :

Iode sublimé	1,0
Iodure de potassium	0,5
Méthylamine	5,0
Eau distillée	50,0

On fait dissoudre l'iodure dans l'eau, on ajoute l'iode qu'on a pulvérisé afin de faciliter la dissolution, on filtre et dans le liquide clair on ajoute la méthylamine. L'urine étant additionnée de ce réactif est portée à l'ébullition. Si elle contient de l'acétone l'odeur fétide de l'isonitrile ne tarde pas à se développer.

Au cas ou l'urine contient un corps qui donne la même réaction que l'acétone, c'est-à-dire de l'iodoforme on est obligé de compliquer un peu la méthode précédente. Pour cela on alcalinise une quantité d'urine plus considérable soit 50 cc. et on procède à la distillation fractionnée. On opère ensuite à la façon ordinaire sur le distillat. L'alcool et le chloroforme donneraient la même réaction.

Il est vrai que l'existence de l'alcool est très rare dans l'urine pathologique, et c'est seulement après une consommation abondante et répétée d'alcool ou de boissons alcooliques que l'on a pu le rencontrer dans les urines ; ou dans quelque cas d'albuminurie cyclique provenant de l'abus des produits alcooliques (1). Dans ce dernier cas à côté d'une proportion sensible d'alcool, on retrouve dans l'urine des cylindres granulés accompagnés d'un peu de globules du sang.

L'existence du chloroforme dans les urines est plus fréquente que celle de l'alcool. M. Rindskoff a trouvé chez 93 chloroformisés. 31 cas dans lesquels les urines examinées contenaient avec une quantité variable d'albumine et des cylindres hyalins une proportion plus ou moins grande de chloroforme caractérisé par la réaction de M. Vitali, ou par la réduction de la liqueur cupropotassique.

Pour les laboratoires qui n'ont pas sous la main de méthylamine, produit qui doit être absolument pur pour être employé dans notre réactif, et dont le prix est relativement élevé, nous indiquons l'emploi de l'aniline iodée qui peut remplacer dans tous les cas le réactif à la méthylamine.

(1) Penzoldt, *Münchener med. Wochenschrift*, 1893, n° 42.

On prépare ce réactif en prennant :

Aniline (à point d'ébullition à 183°,7).....	50,0
Iode pur pulvérisé.....	5,0

On fait dissoudre l'iode dans l'aniline en opérant à une douce chaleur, et on filtre.

En me servant depuis quelque temps de ce réactif j'ai pu observer qu'il donne des résultats aussi nets que le réactif à la méthylamine et son emploi est identique à ce dernier pour tous les cas d'acétonurie que je viens de décrire.

N° 30. — Dosage des matières organiques dans les eaux. Inconvénients de la filtration au papier avant l'analyse; par M. C. LENORMAND.

Dans une note parue dans un des derniers numéros du *Bulletin de la Société chimique* (1), j'ai donné une méthode nouvelle pour doser les matières organiques dans les eaux salées ou douces.

Je veux aujourd'hui compléter cette note et attirer plus particulièrement l'attention sur les erreurs très graves qui sont commises lorsque, avant l'analyse, les eaux ont été filtrées au papier.

J'ai été amené à faire ces constatations au cours de nombreuses analyses d'eaux de mer provenant de parcs à huîtres. J'avais à ce moment, en effet, été frappé des divergences très grandes qui se produisent dans le dosage des matières organiques lorsque les eaux étaient ou n'étaient pas filtrées.

J'ai cherché par extension si de pareils écarts ne se produisaient pas avec les eaux douces; j'ai constaté qu'il en existait et qu'ils étaient absolument du même ordre.

Les eaux de mer, ainsi que j'ai pu m'en assurer en employant la méthode que j'ai décrite, renferment une quantité variable de matières organiques, mais qui n'est jamais, à moins de causes particulières, aussi considérable qu'on le croyait jusqu'ici. C'est ainsi par exemple, qu'à 4 kilomètres du cap Fréhel, au large, elles correspondent à une quantité, par litre, de $0^{mgr},900$ d'oxygène nécessaires pour les détruire; à l'embouchure de la Rance à $1^{mgr},075$; dans le port de Saint-Malo à $1^{mgr},250$; dans la baie de Cancale à $1^{mgr},433$; dans le golfe de Gascogne, à 200 kilomètres environ des côtes, à $1^{mgr},450$. Mais on ne trouve plus du tout les mêmes nombres lorsque, par précaution, on veut se débarrasser à

(1) 3e série, t. 29, p. 810.

l'aide du filtre, des particules solides qui sont en suspension dans le liquide.

La remarque que je viens de signaler au sujet des eaux de mer est également applicable aux eaux douces et on va voir plus loin les résultats inattendus auxquels on arrive lorsque, eaux de mer ou eaux douces, ont été préalablement filtrées avant d'être analysées.

Exp. I. — Un filtre Laurent de un 1/2 litre a été rempli d'eau de mer et cette dernière recueillie successivement dans 4 fioles jaugées de 100 cc. Les quantités de matières organiques sont passées de $0^{mgr},9$ par litre à $9^{mgr},725$ pour les premiers 100 cc. recueillis; à $4^{mgr},925$ pour les seconds; à $2^{mgr},075$ pour les troisièmes et à $1^{mgr},450$ pour les derniers.

Exp. II. — Des filtres de marques différentes ont été remplis d'eau, de façon à obtenir exactement 100 cc. d'eau filtrée et les matières organiques dosées par le même procédé.

Eaux de mer. — *Résultats obtenus avec une eau renfermant* $1^{mgr},150$ *de matières organiques par litre.*

NATURE DU FILTRE.	DIAMÈTRE en centimètres.	CENDRES en milligr.	MATIÈRE organique en milligr.	MATIÈRE organique initiale.
Dreverhoff, n° 400	15	0,2	2,200	1,150
Schleicher, durci	9	0,77	3,450	1,150
Dreverhoff, n° 311	15	5,0	3,675	1,150
Berzelius, n° 2	15	3,7	4,400	1,150
Dreverhoff, n° 331	15	»	5,200	1,150
— n° 481	15	8,0	6,000	1,150
Laurent	15	»	7,550	1,150

Eaux douces. — *Résultats obtenus avec une eau renfermant* $1^{mgr},7$ *de matières organiques par litre.*

NATURE DU FILTRE.	DIAMÈTRE en centimètres.	CENDRES en milligr.	MATIÈRE organique en milligr.	MATIÈRE organique initiale.
Schleicher, durci	9	0,77	2,700	1,700
Dreverhoff, n° 400	15	0,2	2,725	1,700
Berzelius, n° 2	15	3,7	3,925	1,700
Dreverhoff, n° 481	15	8,0	5,325	1,700
— n° 331	15	»	7,250	1,700
Laurent	15	»	7,800	1,700

Exp. III. — Un filtre Laurent de 15 cent. de diamètre a été, à dix reprises différentes, rempli de la même eau douce renfermant $1^{gr},8$ de matières organiques; 100 cc. ont été mis de côté après chaque filtration pour doser ces dernières.

MATIÈRES ORGANIQUES OBTENUES APRÈS DIX FILTRATIONS SUCCESSIVES :									
après la 1re.	après la 2e.	après la 3e.	après la 4e.	après la 5e.	après la 6e.	après la 7e.	après la 8e.	après la 9e.	après la 10e.
5,350	3,125	2,975	2,625	2,450	2,225	2,050	1,875	1,800	1,800

Que conclure de ces résultats inattendus? Ceci : 1° que de la matière organique est abandonnée par le passage des eaux douces ou des eaux salées au travers des filtres, quelque soit d'ailleurs la nature même de ces filtres; 2° qu'un même filtre après des lavages successifs avec une même eau, abandonne de moins en moins de matière organique, mais qu'il est nécessaire de le laver un grand nombre de fois pour arriver à des résultats constants et exacts.

Quels enseignements pratiques maintenant en retirer? Les suivants :

Une eau douce ou salée ne devra jamais être filtrée avant d'être analysée. Il faudra de toute nécessité la laisser reposer complètement (ce qui exige environ 48 heures) et prélever ensuite avec une pipette de volume suffisant, la quantité d'eau nécessaire pour l'analyse.

On ne s'exposera plus alors, à commettre ces erreurs que je viens de signaler et qui peuvent être du plus grand préjudice lorsqu'il s'agit de se prononcer sur la potabilité d'une eau, ou sur la contamination possible d'eaux de mer provenant, par exemple, de stations ostréicoles.

EXTRAITS DES MÉMOIRES FRANÇAIS

Nouvelles recherches sur l'excrétion minima d'urée et sur les quantités minima d'azote nécessaires à notre organisme; **E. MAUREL** (*C. R. Soc. biol.*, 7 nov. 1903, p. 1279). — De ses recherches, l'auteur tire les conclusions suivantes: 1° Quelque faible que soit la quantité d'azote ingérée par l'homme adulte, l'organisme élimine, par les urines, en 24 heures, une quantité d'azote au moins égale à 0^{gr},08 par kilogr. de poids du corps. 2° L'ingestion de 0^{gr},08 d'azote par kilogr. est insuffisante pour suffire aux besoins azotés de l'organisme, l'élimination azotée augmentant en même temps que l'ingestion azotée. 3° L'ingestion de 0^{gr},13 à 0^{gr},16 d'azote par kilogr. et par jour suffit aux besoins de l'organisme humain; ces quantités peuvent être considérées comme une base expérimentale pour constituer la ration d'entretien. Cette quantité d'azote correspond à 0^{gr},85 à 1 gr. de substances protéiques, soit, pour un homme de 60 kilogr., 50 à 60 gr. de substances protéiques. ARTHUS.

Évaluation approximative de la quantité minima de potasse urinaire et de la quantité minima de cette substance nécessaire à l'organisme dans les conditions de la ration moyenne d'entretien; **E. MAUREL** (*C. R. Soc. biol.*, 7 nov. 1903, p. 1281). — L'homme adulte peut satisfaire à ses besoins en potasse en ingérant 0^{gr},06 de cette base par kilogr. de son poids normal et par 24 heures. L'ingestion de 0^{gr},07 de potasse par kilogr. de poids du corps et par 24 heures suffit au nourrisson, non seulement pour assurer son entretien, mais même sa croissance.

ARTHUS.

Action des radiations du radium sur l'hémoglobine. Transformation en méthémoglobine; **Victor HENRI** et **André MAYER** (*C. R. Soc. biol.*, 21 nov. 1903, p. 1412). — Les radiations du radium transforment peu à peu l'hémoglobine en méthémoglobine et diminuent la solubilité de ce corps. ARTHUS.

Sur la présence dans l'organisme animal d'une diastase à la fois oxydante et réductrice. Sur la nature des réductions opérées par la diastase oxydo-réductrice de l'organisme ; J. E. ABELOUS et J. ALOY (*C. R. Soc. biol.*, 5 déc. 1903, p. 1535-1537). — MM. Abelous et Gérard ont démontré l'existence dans les tissus d'une diastase capable de ramener les nitrates alcalins à l'état de nitrites. MM. Abelous et Aloy ont démontré l'existence dans les tissus d'une diastase capable d'oxyder l'aldéhyde salicylique en l'absence d'oxygène libre. Dans la présente note, les auteurs s'efforcent d'établir que ces deux diastases n'en font qu'une, capable de réduire les nitrates d'une part, et d'autre part de fixer l'oxygène ainsi libéré sur les corps oxydables, tels que l'aldéhyde salicylique.

A cet effet, ils ont étudié parallèlement l'influence de certaines conditions sur les deux phénomènes de réduction et d'oxydation, sous l'influence de l'extrait aqueux de foie de cheval : influence de l'air et de l'oxygène, influence de la température, influence des substances empêchantes, sulfhydrate d'ammoniaque, sulfocyanate d'ammoniaque, nicotine ; activité des macérations de divers organes. Le parallélisme étant parfait dans tous les cas, on est conduit à admettre l'existence d'une diastase oxydo-réductrice, dissociant les composés oxygénés et portant l'oxygène libéré sur les corps oxydables.

La réduction produite par la diastase oxydo-réductrice de l'organisme peut consister soit en une simple soustraction d'oxygène, soit en une hydrogénation par H^2 naissant dégagé sous l'influence d'une diastase hydrogénante.

Cette dernière hypothèse s'appuie sur les faits suivants. Les extraits d'organes peuvent transformer le nitrobenzène en aniline selon l'égalité.

$$C^6H^5(NO^2) + 3H^2 = C^6H^5NH^2 + 2H^2O,$$

et l'acide picrique en acide picramique selon l'égalité

$$C^6H^2\text{-}(NO^2)^3\text{-}OH + 3H^2 = C^6H^2(NO^2)^2\text{-}NH^2\text{-}OH + 2H^2O.$$

ARTHUS.

BIBLIOGRAPHIE

Travaux pratiques de chimie organique. *Méthodes de préparation des substances organiques enseignées au laboratoire de l'Université de Genève*, par le **Dr F. ULLMANN**, assistant au laboratoire de chimie organique et privat-docent à l'Université de Genève, in-8° de 192 pages avec 23 figures. Vve Ch. Dunod, éditeur, 49, quai des Grands-Augustins, Paris (6e). **Prix** : 6 fr.

L'auteur de ce traité n'est plus un inconnu dans le monde des chimistes : il a, en effet, publié de nombreux travaux fort intéressants dans le domaine de la chimie organique.

Son nouvel ouvrage est appelé à rendre d'importants services, car il résume en un nombre restreint de pages les observations pratiques que M. Ullmann à pu réunir pendant ses fonctions de chef de travaux de chimie organique au laboratoire du célèbre Grache.

Ce qui distingue ce petit volume des ouvrages analogues, c'est qu'il renferme en outre une partie théorique qui permettra à l'étudiant, avant de commencer une opération, de s'orienter pour ainsi dire dans un sujet nouveau pour lui et d'aborder la préparation en toute connaissance de cause.

Enfin, de nombreuses figures, exécutées avec soin, ajoutent encore à la clarté du texte.

En résumé, livre utile et d'un usage quotidien au laboratoire.

20 Février 1904 3e série, t. XXXI-XXXII, n° 4

Stanford

BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

COMPRENANT

LE PROCÈS-VERBAL DES SÉANCES, LES MÉMOIRES

PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ

L'ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

PUBLIÉS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER

LA REVUE DES BREVETS, ETC.

COMMISSION D'IMPRESSION :

MM. G. ANDRÉ, V. AUGER, A. BÉHAL, G. BERTRAND, A. GAUTIER, M. HANRIOT, H. MOISSAN.

RÉDACTEURS :

MM. P. ADAM, V. AUGER, BLAISE, L. BOURGEOIS, L. BOUVEAULT, BACKER, COPAUX, A. CORVISY, M. DELACRE, DESGREZ, J. DUPONT, FERNBACH, FREUNDLER, HÉBERT, LAMBLING, LESPIEAU, MARQUIS, F. REVERDIN, TH. SCHNEIDER, SIMON, VALEUR, VÈZES, WAHL, ED. WILLM.

Secrétaire de la rédaction : M. BÉHAL.

Ce numéro contient :

Procès-verbaux et Mémoires..... Tome XXXI, p. 145 à 208
Analyse des Travaux étrangers..... Tome XXXII, p. 193 à 256

Le *Bulletin* paraît en deux parties : **Mémoires — Travaux étrangers**, destinées à être, en fin d'année, classées et reliées séparément. Il est servi gratuitement à tous les membres de la Société.

Les personnes étrangères à la Société peuvent s'abonner aux prix suivants :

UN AN : **Paris, 30 fr. — Départements, 32 fr. — Union postale, 33 fr.**

Périodicité bi-mensuelle (5 et 20 de chaque mois).

Les abonnements peuvent être pris aux bureaux de la Société, 8, rue Favart.

PARIS

MASSON ET Cie, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, Boulevard Saint-Germain (6e)

1904

Un chimiste diplômé de l'Ecole de Bordeaux demande une place dans l'in

Un ancien directeur d'usine de fabrication de corps gras demande une en France ou à l'étranger.

Un chimiste diplômé de l'Ecole de Mulhouse, connaissant l'allemand, de une place dans l'industrie, plus spécialement teinture, impression ou produits a

Un chimiste, docteur ès sciences, connaissant l'allemand, le français et passa d'anglais, ayant pratiqué dans l'industrie, demande une place en France ou à l

S'adresser au Secrétar

GRANDS PRIX

PARIS 1889 & 1900

DE LAIRE & C

92, Rue Saint-Charles, PARIS

PRODUITS DE CHIMIE ORGANIQUE

USINES

92, Rue Saint-Charles et Quai des Moulineaux, 4

(PARIS) — (ISSY)

INSTRUMENTS DE PRÉCISION EN VER

G. BERLEMONT, CONSTRUCTEUR 11, rue Cujas — Paris.

Chargé des Cours du Travail du Verre à l'École de Physique et de Chimie et à la Faculté des Sciences de Paris.

INSTALLATION TECHNIQUE DE LABORATOIRES SCIENTIFIQUES ET INDUSTRIE

VERRERIE, TERRE, GRÈS, PORCELAINE, CHAUFFAGE. Téléphone 8

SOMMAIRE DU N° 4

Pages.

...ult des procès-verbaux des séances..... 145

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

... (A.). Sur un isomère du bornéol, l'alcool camphol...nique et quelques dérivés campho-... 179

... (Gabriel). Action de la laccase sur le gaïacol..... 185

... (E. E.) et L. Marcilly. Sur l'acide bromopivalique et ses dérivés..... 155

... (E. E.) et L. Marcilly. Sur les éthers β-aldéhydiques..... 160

... (Eug.) et G. Lalouc. Production et distribution de quelques substances organiques ... le mandarinier..... 195

... (Louis). Action de l'acide carbonique sur les solutions aqueuses d'aniline en pré-... de nitrites..... 152

... (Charles) et Maurice Brachin. Sur les acétones à fonction acétylénique. Nouvelle ... de synthèse des pyrazols..... 170

... (Paul). Sur l'acide bismuthoprotocatéchique..... 176

... (A.). Influences activantes ou paralysantes agissant sur le manganèse envisagé ... porteur d'oxygène..... 190

EXTRAITS DES MÉMOIRES FRANÇAIS.

... et Rivals. Conditions de séparation de l'iode sous forme d'iodure cuivreux, dans ... mélange de chlorures, bromures et iodures alcalins..... 206

... O.). Sur le kermès..... 207

... (A.). Synthèse de la nicotine..... 208

... (L.-I.). Sur l'acide oxalacétique..... 207

... (A.). Sur la couleur des sol. aqueuses de méthylorange et le changement qu'y déter-... les acides..... 207

VIENT DE PARAITRE :

La deuxième partie de la table du **Bulletin de la Société chimique** de 1889 à 1898 (1171 pages), rédigée par Th. Schneider, ancien Secrétaire de la Rédaction du *Bulletin de la Société chimique.*

PRIX . . . . . **30 francs**

Pour les deux tables.

En vente chez MASSON ET Cie, Éditeurs.

SUITE DU SOMMAIRE

ANALYSE DES TRAVAUX ÉTRANGERS.

Chimie générale.

ABEGG (R.) et G. BODLÄNDER. Problème de la systématisation des combinaisons complexes. Réplique à MM. James Locke
BIJVOET (H. G.). Sur la détermination des poids moléculaires
BOGDANOWSKY (V.). Sur le changement de la vitesse de cristallisation avec la température
BRUNI (G.). Détermination de la constitution des corps au moyen de quelques essais spécialisés sur les phénomènes de transport. Réponse à M. Kremann
BRUNER (L.) et St. TOLLOCZKO. Sur la vitesse de dissolution des corps solides
CRAE (Mc) et E. WILSON. Sur le coefficient de partage de l'anhydride sulfureux entre l'eau et le chloroforme
DIETERICH (A. v.) et Lothar WOHLER. Expériences de cours pour la démonstration de l'action de masse
ERDMANN (P.). Sur le poids atomique vraisemblable du tellure et le calcul des poids atomiques
KOLTSCHOFF (V.). Sur les points de fusion du silicate de chaux ($CaSiO^3$), du silicate de strontiane (SiO^3Sr) et de leurs mélanges
KUSTER (F. W.) et G. DAHMER. Sur la précipitation des solutions colloïdales de sulfure d'arsenic
LEVITES (S.). Contribution à l'étude des phénomènes de gélatinisation (II)
LUERSS (W. V.). Sur la nouvelle constante thermique de F. W. Clarke
MAC COY (H. N.). Équilibres existant dans le système carbonate de soude, bicarbonate de soude, acide carbonique et eau
OSTWALD (W.). Remarques sur le compte rendu de la Commission internationale des poids atomiques
SACK. Sur la formation des alliages de sodium et leur importance dans les phénomènes de polarisation cathodique
SCHUBERT (Karl). Compte rendu de la Commission internationale des poids atomiques. Réplique à M. Ostwald

Chimie minérale.

CLOVER (A. M.). Sur l'existence du tétrahydrure d'hydrogène
DOBY (G.). Action du calcium sur l'ammoniac alcoolique

MASSON ET Cie, ÉDITEURS, 120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN, PARIS

TRAITÉ DE CHIMIE MINÉRALE

PUBLIÉ SOUS LA DIRECTION DE

Henri MOISSAN

Membre de l'Institut

AVEC LA COLLABORATION DE MM.

ALLOY, ANDRÉ, ASCOLI, AUGER, BROCHET, CHABRIÉ, CHARPY, A. COLSON, COPAUX, DEFACQZ, DE FORCRAND, ENGEL, ÉTARD, FONZES-DIACON, H. GAUTIER, GIRAN, HÉDERY, LEBEAU, LE CHATELIER, G. LEMOINE, LEMOULT, LINDET, MAGNOL, METZNER, MONIOTTE, PÉCHARD, SABATIER, THOMAS, URBAIN, VERNEUIL, VIGOUROUX, VOGT

Secrétaire de la Rédaction : **Marcel GUICHARD**

5 volumes grand in-8° avec figures. . . . . *En souscription :* **125 fr.**

Pour la rapidité de la publication, *chaque volume sera divisé en deux fascicules* qui paraîtront successivement. — Les souscripteurs paieront en retirant chaque fascicule le prix marqué, mais le dernier fascicule leur sera fourni gratuitement ou à un prix réduit s'ils en auront déjà payé plus de 125 francs pour le total de l'ouvrage.

Les fascicules seront vendus séparément à des prix différents et dans un ordre d'importance.

Le fascicule I de chaque volume sera vendu séparément *jusqu'à la publication du fascicule II.* A ce moment les deux fascicules seront réunis et *seul le volume complet* sera mis en vente. — Néanmoins le fascicule II de chaque volume continuera à être vendu séparément pour permettre aux acheteurs du fascicule I de compléter leur volume.

VIENNENT DE PARAITRE { Tome I. — **Métalloïdes, fascicule I** . . . . . **18 fr.**
Tome III. — **Métaux, fascicule I.** . . . . . **32 fr.**

NOTICE

[illegible]

EUGÈNE DELACROIX

M. A. ETARD

NOTICE

SUR LA VIE ET LES TRAVAUX

DE

EUGÈNE DEMARÇAY

PAR

M. A. ETARD

De tout temps, les hommes ayant pu acquérir des vues personnelles sur la philosophie des sciences ont été rares. Parmi ceux-là était Demarçay et nous venons de le perdre.

Né le 1er janvier 1852, il fit ses études au lycée Condorcet, puis un an d'adolescence libre en Angleterre, effaçant en lui la docilité de l'enfant, le prépara à la vie d'homme.

Entré à 18 ans à l'École Polytechnique, en 1870, au milieu de bouleversements qui semblent mûrir vite les jeunes esprits, il en sortit pour bientôt rentrer dans ces mêmes laboratoires comme préparateur, puis comme répétiteur du cours de Cahours.

L'esprit droit, la franchise indépendante tempérée de bonne humeur et d'une parfaite éducation attirèrent bientôt à Demarçay l'amitié des maîtres de son temps. C'étaient Cahours, Würtz, Deville, Dumas, Friedel, Cornu, Schutzemberger, Lecoq de Boisbaudran. La vie qu'il concevait à l'abri des compétitions, même les plus enviées, dans l'étude tranquille le mettait à l'abri de bien des rivalités.

Fixant de bonne heure et de plus en plus sa pensée vers la science pure, il se lia avec plusieurs de ses contemporains qui en avaient aussi le culte, Moissan, Gautier, Becquerel, Leauté, Olivier, Curie — les jeunes d'alors.

De brillantes facultés personnelles placées dans ce milieu, entretenues par la lecture assidue de toutes les sciences et par la

recherche expérimentale ont fait de Demarçay l'homme le plus instruit de ces vingt dernières années.

Après quelque temps, il renonça à ses fonctions à l'École Polytechnique afin de poursuivre sans arrêt ses travaux de laboratoire. Mais avant de se fixer, il voulut élargir encore sa vision de la nature et parcourut l'Algérie, l'Égypte et l'Inde. Très bon naturaliste, il put voir sur de vastes espaces la succession des formes vivantes. Également épris de géologie et d'études linguistiques, ces voyages lui ont permis de voir et de comparer, moyen sûr d'échapper à ce que possède de rituel notre savoir classique, et de marcher en science dans un idéal plus large.

Les premiers travaux de Demarçay ont porté sur la chimie organique. En 1876, il aborde l'étude de l'essence d'anthémis et de l'éther acétylacétique. Cette série de recherches sur trois sujets fut, au premier temps, un véritable complément d'études, celui qui fait travailler dans la réalité de la matière, sans perdre de vue le système des formules théoriques. Ces études de chimie organique absorbaient alors tous les esprits et donnaient en réalité les plus surprenants résultats.

L'étude de l'essence de camomille romaine fut un des premiers travaux suivis sur la complexité des essences odorantes que produisent les végétaux. De cette huile naturelle, Demarçay put isoler des terpènes et des éthers d'acides en C^5 appartenant à la série non saturée. Le thème de ce travail n'était alors qu'une investigation scientifique; c'est dans ce sens qu'il s'est développé de nos jours et a été appliqué par tant de chercheurs aujourd'hui mieux documentés à l'industrie des parfums.

L'éther acétylacétique avait déjà en 1879 donné naissance à un grand nombre de dérivés et apparaissait comme un agent de synthèse.

Demarçay ne tarda pas à édifier avec ce corps une série d'acides cristallisés nouveaux d'une nature tellement particulière que toute controverse sur leur constitution n'est pas encore finie : c'est la série tétrique.

En 1879, Demarçay décrivait le premier corps de cette série $(C^4H^4O^2)^3H^2O$. Plus tard, Pawlow y croit reconnaître un corps en C^5 : $CH^3-CO-C=CH-CO^2H$, puis on passe à une autre idée représentée par $\begin{matrix}CH^2\\ |\\ CO\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix}CH^3\\ CO^2H\end{matrix}$ et qui n'est pas encore fixée, car en 1902 reparaît un anneau en C^4 dans la formule $CH^3-CH\!<\!\!\begin{matrix}CO^2\\ CO\end{matrix}\!\!>\!CH^2$. Il n'y a pas de vérités successives en ces

matières, la critique a erré et de nouveaux travaux sont nécessaires pour résoudre l'intéressant problème posé en 1879 sur la série tétrique. Les interprétations montrent qu'elle est une réalité.

Dans un autre groupe de recherches, entreprises en commun avec M. Cahours, Demarçay a poussé plus avant nos connaissances sur les stannéthyles, l'éthérification des alcools primaires, secondaires et tertiaires par l'acide oxalique et les acides de C^7 à C^{10}, qui accompagnent la distillation des acides de stéarinerie dans la vapeur d'eau surchauffée.

Très remarqué pour ses travaux et ses écrits de chimie organique, notamment dans ses démonstrations du cycle aromatique dans le dictionnaire de Wurtz, présenté en 1879 par la section de chimie de l'Académie des sciences à la place laissée vacante par le décès de Régnault, lauréat de l'Institut en 1881, Demarçay pense avoir encore vingt ans, trente ans peut-être à parcourir. Il veut scruter la nature physique dans le sens le plus large, non dans les voies à succès, mais dans ces travaux pénibles qui confinent aux choses de l'infini, où peu d'hommes se rencontrent pour satisfaire la plus haute des curiosités. Après divers essais, Demarçay vécut dans cette personnalité si caractérisée qu'il s'est faite, et devint l'homme que ses derniers lecteurs ont connu : l'homme des terres rares et des spectres.

Au début de cette évolution, le jeune savant tente de constituer une chimie complexe de l'azote et du soufre. Après avoir publié ses premières recherches sur les sulfures d'azote, il est victime d'un grave accident. Une explosion ayant réduit en éclats un appareil en fonte, il eut un œil définitivement perdu. Remis de ce choc, avec un état de la vue l'exposant plus qu'autrefois aux accidents, Demarçay se met aussitôt à étudier les gaz comprimés au point de vue de l'action que le froid produit par la détente peut exercer sur la capacité de combinaison des éléments. De 1881 à 1882, il fit construire dans son laboratoire du boulevard Berthier un appareil à trois enceintes concentriques de $1^m,50$ de haut sur $0^m,75$ de diamètre. Un moteur à gaz de six chevaux agissait sur les pompes à compression et la température descendait rapidement dans le réduit central de cet appareil jusqu'à 85° au-dessous de zéro. Il fallait des moyens d'usine et une grande consommation de capitaux pour obtenir de meilleurs rendements de cette machine frigorifère. Il faut regretter que ses plans n'aient pas été publiés, car elle a précédé les appareils tubulaires aujourd'hui en usage. Je pense avec regret à la disparition complète d'une pièce qui maintenant tiendrait une place très intéressante dans l'histoire des gaz

liquéfiés. Alors qu'on prévoyait déjà qu'il serait possible d'approcher notablement du zéro absolu, Demarçay renonça aux expériences qu'il ne pouvait tenter qu'avec des moyens lui paraissant trop faibles. Cherchant toujours les rapports essentiels qui peuvent exister entre les forces physiques et la matière chimique, il organisa la meilleure installation de vide qui fût à Paris. A l'aide de divers systèmes de chutes de mercure le vide devint suffisant pour nstituer des expériences concluantes. En 1883, parut un intéressant résumé d'observations sur la volatilité du zinc, du cadmium et de l'or à froid. Cela démontre que la matière qui nous paraît fixe se dissipe lentement dans le vide et sans doute, bien qu'avec une vitesse moindre, tout se volatilise à la pression atmosphérique.

Dans la suite de ses enquêtes sur les agents physiques, Demarçay se proposa de connaître la variation des spectres d'étincelle aux températures les plus hautes qu'on pût alors atteindre. Dans ce but, il fit construire une bobine à court fil induit, de fort diamètre, donnant des étincelles très nourries, globuleuses, lumineuses et chaudes. Ces étincelles réalisent dans la pratique spectroscopique un petit arc jaillissant entre des pôles de métaux purs de diverse nature ou pour les solutions salines entre deux mèches polaires en platine pur. Un tel dispositif limite les raies étrangères à ce que l'on étudie au spectre connu de la tige de platine pur dont on se sert comme électrode.

C'est avec cet appareil que le regretté savant put instituer la méthode de séparation des terres rares que nul n'a poussée aussi avant. En 1900, la maison parisienne Chenal et Douillet exposait une collection de cristaux énormes et purs de néodyme, praséodyme, samarium, etc., obtenus en suivant exactement les indications de Demarçay, et ce fut à la surprise des chimistes spéciaux du monde entier qui avaient beaucoup écrit sur ce sujet et dont quelques-uns avaient exposé des matières pâteuses, sans couleur bien définie.

Nos esprits trop simplistes se demandent toujours quelle méthode on suit exactement dans des cas complexes. Les choses ne se passent pas avec cette rigueur; un homme dont les vues surpassent la moyenne peut diriger tous les jours la marche d'un travail, endiguer les transformations fâcheuses et les remettre au point sans écrire un théorème. Son action personnelle a une valeur prépondérante, sa vue ne se remplace pas par une autre, c'est un savant dans l'analyse de la matière qu'il dose avec certitude et surtout un artiste dans le choix des moyens et le sentiment des effets à produire.

Dans la séparation des terres rares infiniment voisines, Demarçay faisait des fractionnements comme tout le monde, mais il savait les conduire. Voici, à peu près, le résumé de son art. Les sels des terres rares nombreuses sont fractionnés en solution aqueuse, et peu importe le sel choisi, pourvu qu'il soit relativement peu soluble, ce qui arrive aux sels doubles. Au début les séparations avancent, on a tout lieu de croire que la seule bonne méthode est trouvée. Il faut profiter de cet état de choses pour isoler ce qui vient le mieux. Bientôt le travail le mieux conduit ne laisse plus voir de progrès. Il ne sert de rien de se révolter contre un fait naturel; on abandonne ce travail, l'analyse spectrale a montré que des traces de sels étrangers à ce que l'on veut séparer se sont accumulées dans les fractions qui n'avancent plus : ce sont le calcium et l'yttrium. Tout est remis en cause jusqu'à ce que ces éléments perturbateurs soient chassés par les moyens connus. On rétablit alors le sel double sur lequel on travaillait et en le fractionnant en solution aqueuse, comme si rien ne fût survenu, la séparation donne encore de bons résultats. Il vient un temps où, malgré tout, les séparations cessent, alors un état d'équilibre est intervenu qu'on ne saurait rompre. Les sels des terres rares, le sel adjuvant et l'eau se sont répartis naturellement en proportions inséparables. Il faut rompre cet équilibre soit en continuant le fractionnement en solution aqueuse, mais en changeant le sel adjuvant, soit en changeant la nature du dissolvant, que l'on conserve ou que l'on change aussi le sel auxiliaire. C'est ainsi que Demarçay, dont je ne fais qu'exposer sommairement les idées, fractionnait souvent dans l'acide nitrique fumant au lieu d'eau et se servait de nitrate de magnésium. Il s'est servi avec avantage d'un milieu constitué de sulfates doubles des terres rares avec le rubidium.

Dans ces actes écrits en trop peu de lignes, notre regretté savant savait choisir le moment devenu nécessaire; en cela, il était un artiste de la science. Dans ce qu'elle a de plus élevé, la science dicte la technique à ses ouvriers par sa conception de philosophie et sa vision d'art.

Agissant dans cet ordre d'idées, Demarçay ne pratiquait lui-même que les fractionnements les plus difficiles. Il parvint à découvrir un élément prodigieusement rare dans la nature : l'europium, et aurait fixé avant peu de mois l'individualité du corps principal qui figure dans ce que l'on nomme « erbium », si la mort ne l'eût enlevé.

Le laboratoire privé de Demarçay avait une grande renommée. Là, et là seulement, un spectre compliqué se lisait comme une

partition d'opéra. Tous ceux qui pensaient avoir un nouvel élément pur le lui apportaient et étaient aussitôt renseignés. Un de nos éminents physiciens, M. P. Curie, fit ainsi examiner au début de ses recherches sur le radium une parcelle de sels de baryum dans laquelle Demarçay vit aussitôt une raie qu'il ne connaissait pas. Aujourd'hui, les savants sentent vivement le vide laissé par le seul homme qui pût leur donner la certitude sur la nature et la pureté d'un élément, sur les accessoires négligés d'un minerai nouveau.

Demarçay s'est lentement vu mourir, aimant la vie qui l'abandonnait, mais conscient du devoir accompli, heureux des années vécues.

Il ne demandait rien, ayant reçu la récompense qu'une belle intelligence peut avoir quand elle se forme dans l'instant lumineux que dure la traversée du monde.

BIBLIOGRAPHIE DES TRAVAUX SCIENTIFIQUES

De **Eugène DEMARÇAY**

(1876—1900)

1876

Sur un dérivé de l'éther acétylacétique, l'acide oxypyrotartrique (*C. R.*, t. **82**, p. 1337).

Recherches sur les dérivés de l'éther acétylvalérianique (*C. R.*, t. **83**, p. 449).

Action réciproque de l'acide oxalique et des alcools monoatomiques (en commun avec M. Cahours) (*C. R.*, t. **83**, p. 688).

Sur l'acide angélique (*C. R.*, t. **83**, p. 906).

1877

Production simple d'acides mono bi et trichlorés (*C. R.*, t. **84**, p. 551).

Sur quelques dérivés de l'éther acétylacétique (*C. R.*, t. **84**, p. 1032).

Sur quelques acides monochlorés de la série acrylique (*C. R.*, t. **84**, p. 1087).

1878

Action de l'acide oxalique sec sur les alcools primaires, secondaires et tertiaires (en commun avec M. Cahours) (*C. R.*, t. **86**, p. 991).

Sur quelques dérivés de l'éther isobutylacétylacétique (*C. R.*, t. **86**, p. 1085).

Sur l'éther isobutylacétylacétique (*C. R.*, t. **86**, p. 1135).

Présentation par la section de chimie comme candidat à la place vacante par suite du décès de M. Régnault (*C. R.*, t. **86**, p. 1511).

1879

Sur les radicaux organométalliques de l'étain, stannobutyles et stannamyles (en commun avec M. Cahours) (*C. R.*, t. **89**).

Sur les acides provenant de la saponification des corps gras par la vapeur surchauffée (en commun avec M. Cahours) (*C. R.*, t. **89**).

Sur l'acide tétrique et ses homologues (*C. R.*, t. **88**, p. 126; p. 341).

Sur les homologues de l'acide oxytétrique (*C. R.*, t. **88**, p. 289).

Sur les stanpropyles et isostanpropyles (en commun avec M. Cahours) (*C. R.*, t. **88**, p. 1112).

1880

Sur la redistillation des acides gras dans la vapeur surchauffée (en commun avec M. Cahours) (*C. R.*, t. **90**, p. 156).

Recherches sur le sulfure d'azote (*C. R.*, t. **91**, p. 854).

Sur un nouveau dérivé du sulfure d'azote (*C. R.*, t. **91**, p. 1066).

1881

Sur quelques dérivés complexes de l'azote et du soufre (*C. R.*, t. **92**, p. 726).

Prix Jecker (*C. R.*, t. **92**, p. 566).

1882

Transformation des acides sébacique et subérique par la vapeur d'eau surchauffée (en commun avec M. Cahours) (*C. R.*, t. **94**, p. 610).

Sur la vaporisation des métaux dans le vide (*C. R.*, t. **95**, p. 183).

1883

Sur le sulfate de thorium (*C. R.*, t. **96**, p. 1856).

1884

Sur quelques procédés de spectroscopie pratique (*C. R.*, t. **99**, p. 1022; 1069).

1885

Sur la séparation du titane d'avec le niobium et le zirconium (*C. R.*, t. **100**, p. 740).

Sur la production d'étincelles d'induction de températures élevées; application à la spectroscopie (*C. R.*, t. **100**, p. 1293).

Sur une réaction colorée du rhodium (*C. R.*, t. **101**, p. 951).

1886

Sur les spectres du didyme et du samarium (*C. R.*, t. **102**, p. 1551).

1887

De l'action du chlorure de carbone sur les oxydes anhydres (*C. R.*, t. **104**, p. 111).
Sur les terres de la cérite (*C. R.*, t. **104**, p. 580).
Sur les étincelles des bobines à gros fil (*C. R.*, t. **104**, p. 678).
Sur les spectres du didyme et du samarium (*C. R.*, t. **105**, p. 276).

1888

Remarques sur quelques raies spectrales de l'or (*C. R.*, t. **106**, p. 1228).

1893

Sur la simplicité du samarium (*C. R.*, t. **117**, p. 163).

1896

Sur un nouvel élément contenu dans les terres rares voisines du samarium (*C. R.*, t. **122**, p. 728).

1898

Sur le spectre et la matière du néodyme (*C. R.*, t. **126**, p. 1039).
Sur le spectre d'une substance radioactive (*C. R.*, t. **127**, p. 1218).

1899

Sur le spectre du radium (*C. R.*, t. **128**, p. 716).

1900

Sur la présence dans les végétaux du vanadium, du molybdène et du chrome (*C. R.*, t. **130**, p. 91).
Sur un nouveau mode de fractionnement de quelques terres rares (*C. R*, t. **130**, p. 1019).
Sur le samarium (*C. R.*, t. **130**, p. 1185).
Sur les terres inconnues contenues dans la samarine brute (*C. R.*, t. **130**, p. 1469).
Sur le spectre du radium (*C. R.*, t. **131**, p. 258).
Sur le gadolinium (*C. R.*, t. **131**, p. 343).
Sur quelques nouveaux spectres de terres rares (*C. R.*, t. **131**, p. 387).
Sur les spectres du samarium et du gadolinium (*C. R.*, t. **131**, p. 995).

1901

Sur un nouvel élément, l' « europium » (*C. R.*, t. **132**, p. 1414).

BULLETIN DE LA SOCIETE CHIMIQUE DE PARIS

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 22 JANVIER 1904.

Présidence de M. HALLER, *président.*

Le procès-verbal est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres résidents :

M. COIGNARD (Alexis), ingénieur des arts et manufactures, 98, rue d'Alésia;

M. VIARD, préparateur à l'Ecole de physique et de chimie, rue Meslay;

M. TRANNOY (René), préparateur au Collège de France, 94, rue de Rennes;

M. VALLÉE (Ernest), sous-chef des travaux à l'Ecole de physique et de chimie, 11, rue du Caire.

Sont nommés membres non résidents :

M. BACALÉRU (Hilaire), pharmacien de 1re classe, licencié ès sciences, à Blagnac, par Toulouse;

M. ROCHEHOLLES (Jacques), 10, rue d'Athènes, à Paris.

Sont proposés pour être membres résidents :

M. ROY (Edouard), ingénieur-chimiste, 28, rue de Châteaudun, présenté par MM. WYROUBOFF et VERNEUIL;

M. LEROUX (Henri), pharmacien, préparateur du cours de chimie organique, 4, avenue de l'Observatoire, présenté par MM. COUSIN et GUERBET;

M. GODCHOT (Marcel), ingénieur-chimiste, préparateur de chimie organique, 4, avenue de l'Observatoire, présenté par MM. GUERBET et COUSIN;

M. BAYARD (Henri), 51, rue Michel-Ange, présenté par MM. MOISSAN et CHABRIÉ;

M. Kohn-Abrest (Emile), préparateur au laboratoire de toxicologie de la Préfecture de police, 37, quai d'Anjou, présenté par MM. Ogier et Wahl.

Sont proposés pour être membres non résidents :

M. Seisson, 2, place Sadi-Carnot, à Marseille, présenté par MM. Haller et Béhal;

M. Forel, 6, Am. Roseneck, à Strasbourg (Alsace), présenté par MM. Nœlting et Béhal;

M. le Dr Thevenaz (William), care of Read Holliday and Sons, Huddersfield Yorskshire (Angleterre), présenté par MM. Graebe et Reverdin;

M. Staehling, préparateur à l'Institut chimique de Nancy, présenté par MM. Haller et Guyot.

M. Fosse a déposé un pli cacheté à la date du 11 janvier 1904.

M. Baubigny a déposé un pli cacheté à la date du 22 janvier 1904.

La Société a reçu pour la bibliothèque :

La *Revue générale de chimie pure et appliquée*, de Jaubert;

Les *Annales de la brasserie et de la distillerie*, de Fernbach;

Le *Bulletin mensuel de l'Association des docteurs en pharmacie des universités de France.*

M. Kohn-Abrest a envoyé une note *sur la poudre d'aluminium et l'oxydabilité de l'aluminium.*

M. A. Gautier présente à la Société son ouvrage ayant pour titre : *L'alimentation et les régimes chez l'homme sain et chez le malade.*

On trouvera dans cet ouvrage l'exposé des principes relatifs à l'alimentation normale, l'analyse des aliments, l'étude des divers régimes et des méthodes qui permettent d'en préciser exactement les effets.

M. Moissan présente de nouvelles recherches sur l'augmentation de volume de la fonte au moment où elle passe de l'état liquide à l'état solide. Il rappelle les nombreux travaux publiés sur ce sujet et il présente à la Société des échantillons provenant de quelques-unes de ses expériences.

M. Schmitt a étudié l'action des chlorures d'acides sur les sels d'argent de divers éthers acylcyanacétiques. Les dérivés qu'il

obtient répondent à la forme énolique $\begin{matrix}RCOCOR'\\ \|\\ CNC\text{-}COOCH^3\end{matrix}$. Ils diffèrent des composés alcoylacylcyanacétiques en ce qu'ils donnent par l'ammoniaque des corps de formule $\begin{matrix}RCONH^4\\ \|\\ CNC\text{-}COOCH^3\end{matrix}$ et non des dérivés aminés $\begin{matrix}RCNH^2\\ \|\\ CN\text{-}C\text{-}COOCH^3\end{matrix}$.

M. Béhal a obtenu en hydrogénant, par la méthode de MM. Bouveault et Blanc, la campholénolactone, le glycol saturé correspondant fusible à 145°. Traité par l'acide sulfurique étendu, il donne le même oxyde que l'alcool campholénique; la déhydrocampholénolactone et le cétocampholénate d'éthyle, hydrogénés dans les mêmes conditions, fournissent le même glycol, ce qui permet d'établir leur constitution.

M. Hollard a trouvé que le peroxyde de plomb électrolytique déposé sur une anode de platine *dépoli* au jet de sable avait une constitution différente de celle du peroxyde de plomb séparé sur platine *platiné*. Tandis que le peroxyde de plomb déposé sur platine platiné contient une quantité de *superoxydes* variable avec la concentration du bain en plomb et d'autant plus grande que cette concentration est plus petite, *le peroxyde de plomb déposé sur platine dépoli contient une quantité de superoxyde constante, quelle que soit la concentration du bain en plomb. Son facteur analytique est 0,853*, tandis qu'il serait 0,866 si le peroxyde était constitué exclusivement par PbO^2.

M. Hollard a trouvé, d'autre part, que le peroxyde de manganèse électrolytique contient une forte proportion de superoxyde. Le poids du peroxyde déposé diminue constamment quand on chauffe celui-ci de 100 à 200°; à 200° il correspond encore à la constitution Mn^2O^3.

La constitution de ce peroxyde de manganèse est indépendante de la nature physique du platine.

RAPPORT

de la

COMMISSION DES FINANCES DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

Sur le budget prévisionnel de 1904

Présenté par :

MM. LE BEL, MEUNIER ET **MOUREU**, *rapporteur*

ET ADOPTÉ PAR LE CONSEIL

MESSIEURS,

Nous avons l'honneur de soumettre à votre approbation le budget prévisionnel pour 1904. Nous avons fait état, comme recettes et dépenses, de celles effectuées réellement en 1902, en prenant soin néanmoins de majorer le prix de la rédaction du *Bulletin* de 1,000 francs. Cette majoration est nécessitée par l'augmentation récente du prix de la rédaction, qui n'aura son plein effet qu'à partir de l'année 1904. Le budget se soldant par un excédent, la Commission propose d'affecter la somme de 2,150 francs à la rédaction et à l'impression de 10 feuilles supplémentaires.

Le Rapporteur :

CH. MOUREU.

BUDGET PRÉVISIONNEL DE 1904

Recettes.

	fr.	c.
Revenu du capital	10 350	»
Cotisations	23 000	»
Abonnés	10 300	»
Vente des tables	500	»
Annonces	1 200	»
TOTAL	45 350	»

Dépenses.

Rédaction du *Bulletin*	9 000	»
Impression du *Bulletin*	16 950	»
Conférences	1 000	»
Table annuelle	2 000	»
Réserve pour la table décennale	1 000	»
Abonnements aux journaux	300	»
Bibliothèque	600	»
Bibliothécaire	300	»
Port du *Bulletin* et convocations aux séances	2 000	»
Frais de recouvrement	250	»
Loyer	600	»
Prix Nicolas Leblanc	250	»
Jetons aux membres de la Société	1 000	»
Jetons aux rédacteurs du *Bulletin*	500	»
Secrétaire	4 500	»
Agent	1 000	»
Etrennes et allocations diverses	180	»
10 feuilles supplémentaires (rédaction et impression)	2 150	»
Solde pour dépenses et frais divers	1 770	»
TOTAL	45 350	»

Société chimique de Paris. — Section de Nancy.

SÉANCE DU MERCREDI 20 JANVIER 1904.

Présidence de M. GUNTZ, *président.*

M. MINGUIN fait part de ses recherches sur la stéréoisomérie dans les éthers camphocarboniques substitués et l'acide méthylhomocamphorique. Il décrit ensuite l'éthylidène camphre obtenu comme le méthylène camphre en partant de l'éther camphocarbonique substitué correspondant qu'on brome et qu'on saponifie ensuite par la potasse.

Il fait remarquer que le pouvoir rotatoire de ce composé est supérieur au pouvoir rotatoire du dérivé saturé l'éthylcamphre.

M. G. FAVREL communique les résultats qu'il a obtenus en faisant agir les chlorures diazoïques sur les éthers acétylacétiques chlorés α.

L'auteur a démontré antérieurement que les chlorures diazoïques mis en présence des alcoylacétylacétones donnent les hydrazones des éthers cyanoxaliques. Une réaction du même genre se produit quand on fait réagir les chlorures diazoïques sur les éthers acétylacétiques chlorés α.

Les corps qui prennent naissance doivent être, vraisemblablement, regardés comme les hydrazones particuliers dérivant du chloroxalate d'éthyle. Il a pu ainsi obtenir :

La phénylhydrazone du chloroxalate d'éthyle fondant à 80-81°. — L'ortho et la para toluidinehydrazone du chloroxalate d'éthyle fondant à 74-75° et 103-104°;

La phénylhydrazone du chloroxalate de méthyle fondant à 95-96°.

L'ortho et la para toluilhydrazone du chloroxalate d'éthyle fondant à 57-59° et 138-140°. — La diphénylhydrazone du chloroxalate d'éthyle se décomposant vers 300° sans fondre. — La ditolyldihydrazone du chloroxalate d'éthyle fondant à 192-194°;

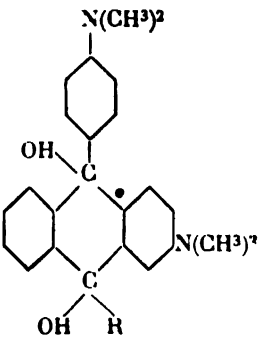
La dianisyldihydrazone du chloroxalate d'éthyle fondant à 152-154°. Le zinc méthyle réagit sur la phénylhydrazone du chloroxalate d'éthyle et donne un corps fondant à 92-94°, bien cristallisé, ayant sensiblement la composition de la phénylhydrazone du pyru-

vate d'éthyle mais n'en ayant pas le point de fusion 117°. Ce corps est peut être une combinaison équimoléculaire des deux phénylhydrazones α et β du pyruvate d'éthyle.

M. Blaise expose ses recherches sur les cétones non saturées; ces recherches ont été entreprises pour vérifier l'influence de la liaison éthylénique sur le caractère électronégatif de l'hydrogène. Il en résulte que les allylalcoylcétones, encore inconnues, se forment par action de l'iodure d'allyle sur les nitriles, en présence de zinc. La réaction donne d'ailleurs toujours naissance à une certaine quantité de la cétone propénylée isomère. Les alcoylallylcétones fixent très facilement l'acide bromhydrique. Dans les cétones saturées bromées ainsi obtenues, le brome est en position β, car les cétones bromées, traitées par les carbonates alcalins à l'ébullition, donnent les cétones propénylées isomères.

M. Blaise se propose de développer l'étude des cétones non saturées et d'étudier l'influence de la liaison éthylénique sur leurs propriétés.

MM. Guyot et Staehling décrivent les produits obtenus en faisant agir l'anisol et le phénétol sur le tétraméthyldiaminophényloxanthranol en présence d'acide sulfurique concentré. Ces produits dont les premiers représentants ont été récemment décrits par MM. Haller et Guyot (*C. R.*, t. **137**, p. 16) répondent à la formule générale :



Le produit de condensation avec l'anisol est une poudre cristalline blanche, fondant à 176°, très soluble dans le benzène, peu dans l'alcool et l'éther, répondant à la formule $C^{31}O^{3}H^{32}N^{2}$ confirmée par l'analyse et la cryoscopie. Il réagit sur l'hydroxylamine et la phénylhydrazine avec élimination de 2 molécules d'eau, en donnant, d'une part, des cristaux blancs solubles dans le benzène et l'alcool

chaud, fondant à 203°, et, d'autre part, des cristaux jaunes solubles dans le benzène, peu dans l'alcool et fondant à 213°.

On obtient de même avec le phénétol, à l'état cristallisé, et présentant des solubilités de même espèce et de même ordre, des produits correspondants fondant respectivement à 175, 208 et 185°.

MM. Guyot et Staehling se proposent de poursuivre cette étude.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 31. — Action de l'acide carbonique sur les solutions aqueuses d'aniline en présence de nitrites; par M. Louis MEUNIER.

I. *Nitrites alcalins.* — Si l'on fait passer un courant de gaz carbonique pur dans une solution aqueuse contenant 1 molécule de nitrite de soude pour 2 molécules d'aniline, on constate que l'on peut transformer presque intégralement l'aniline en diazoamidobenzène. L'expérience suivante le prouve :

Dans une solution composée de : aniline, 4^{gr},65; nitrite de soude, 1^{gr},72; eau distillée, 250 cc., on fait passer un courant de gaz carbonique débarrassé de toute trace d'acide minéral par lavage dans une solution de bicarbonate de soude; au bout d'un quart d'heure, la liqueur se trouble en jaune citron; abandonnée au repos pendant 3 jours, elle dépose 1^{gr},39 de diazoamidobenzène fusible à 92°.

En faisant passer à nouveau le courant dans la liqueur filtrée et abandonnant au repos pendant 10 jours, on obtient un nouveau précipité pesant 0^{gr},95. La liqueur filtrée saturée d'acide carbonique et abandonnée à nouveau pendant 5 jours donne un précipité pesant 0^{gr},66, et ainsi de suite. Vers la fin de l'opération, lorsque le gaz carbonique se trouve en excès dans la solution, il y a dégagement d'azote, formation de phénol et de para-oxyazobenzol

$$C^6H^5\text{-}N{=}N\text{-}C^6H^4OH.$$

II. *Nitrite d'argent.* — Le passage d'un courant de gaz carbonique dans une solution contenant 1 molécule de nitrite d'argent

pour 2 molécules d'aniline détermine la précipitation assez rapide de la totalité de l'aniline à l'état de sel d'argent du diazoamidobenzène :

$$C^6H^5-N=N-N-C^6H^5$$
$$\quad\quad\quad

ou plutôt, en sa forme tautomère isodiazoïque

$$C^6H^5\text{-}N{=}N\text{-}OH,$$

qui réagit sur l'aniline non carbonatée pour donner le diazoamidobenzène

$$C^6H^5\text{-}N{=}N\text{-}NH\text{-}C^6H^5.$$

Cette explication s'applique d'ailleurs à la formation du diazoamidobenzène par l'action du nitrite de soude sur un sel neutre quelconque d'aniline, avec cette différence, que le diazoamidé se forme par réaction de l'hydrate isodiazoïque sur l'aniline provenant de l'hydrolyse du sel neutre.

Conséquences. — 1° Si l'on fait réagir le gaz carbonique sur l'aniline en présence de nitrite d'argent, il y a formation de diazoamidobenzène par le même mécanisme que nous venons de décrire, mais ce diazoamidé se transforme immédiatement en sel d'argent insoluble, au contact du carbonate d'argent qui a pris naissance dans la réaction ou du nitrite d'argent qui n'a pas encore réagi;

2° Niementowski et Rozskowski (1) ont prétendu qu'il y avait précipitation d'un mélange de diazoamidobenzène et de sel de sodium par action simple du nitrite de soude sur une solution aqueuse et étendue d'aniline; ce fait est inexact pour deux raisons:

a) L'action du nitrite de soude sur l'aniline en solution dans l'eau distillée bouillie pure, conservée à l'abri de l'air, ne donne pas de précipité appréciable même au bout d'un mois; dans l'eau ordinaire, et même dans l'eau distillée non bouillie, il y a formation de précipités notables, dont le poids augmente avec la dilution. J'ai trouvé en effet qu'un mélange de $4^{gr},65$ d'aniline et de $1^{gr},71$ de nitrite de soude fournissait au bout de 23 jours des précipités pesant $0^{gr},006$; $0^{gr},0092$; $0^{gr},0150$, suivant qu'il était dissous dans 250, 500 ou 1000 cc. d'eau du Rhône. De même, un mélange de $9^{gr},3$ d'aniline et de $3^{gr},45$ de nitrite de soude dissous dans 2 litres d'eau distillée non récemment bouillie fournissait, après 12 jours, un précipité pesant $0^{gr},0350$.

La formation du précipité observé par Niementowski et Rozskowski est donc due à la présence de l'acide carbonique dans l'eau et, *contrairement à ce qui a été admis jusqu'à présent, l'action du nitrite de soude pur sur l'aniline en solution dans l'eau distillée bouillie ne donne pas de diazoamidobenzène.*

b) Il ne saurait y avoir formation du sel de sodium du diazoami-

(1) Niementowski et Rozskowski, *Zeit. physik. Ch.*, 1897, t. 22, p. 145.

dobenzène dans une solution aqueuse, attendu que ce dérivé, que l'on prépare par action du sodium dans une solution de diazoamidobenzène dans l'éther anhydre, s'altère immédiatement, au contact d'une trace d'humidité (1).

(Laboratoire de chimie appliquée de l'Université de Lyon.)

N° 32. — Sur l'acide bromopivalique et ses dérivés; par MM. E. E. BLAISE et L. MARCILLY.

On sait qu'on a vainement tenté jusqu'ici de bromer l'acide pivalique. L'action du brome sur cet acide ne conduit qu'à des produits de destruction de la molécule (Reformatsky, *D. ch. G.*, t. 23, p. 1596). Nous sommes arrivés à préparer l'acide bromopivalique par une méthode indirecte, en traitant l'acide oxypivalique par le pentabromure de phosphore.

On verra d'ailleurs dans une note ultérieure que l'essai de préparation de ce corps, par l'action de l'acide bromhydrique sur l'acide oxypivalique, donne un très mauvais rendement, l'hydracide intervenant surtout comme agent de déshydratation.

A 2 molécules de pentabromure de phosphore, nous avons mis, par petites portions, 1 molécule d'acide oxypivalique; il s'est dégagé de l'acide bromhydrique et la masse s'est liquéfiée petit à petit. Nous avons chauffé au bain-marie pour achever la réaction et chasser une partie de l'acide bromhydrique qui s'est formé suivant l'équation :

$$\begin{array}{l}(CH^3)^2{=}C{-}CO^2H\\ \qquad\quad\;\; |\\ \qquad\quad CH^2OH\end{array} + 2PBr^5 = \begin{array}{l}(CH^3)^2{=}C{-}COBr\\ \qquad\quad\;\; |\\ \qquad\quad CH^2Br\end{array} + 2POBr^3 + 2HBr.$$

La masse liquéfiée a été ensuite versée doucement dans l'eau, en agitant, et en évitant une trop forte élévation de température; puis nous avons neutralisé partiellement la solution avec du carbonate de sodium, de façon qu'il restât encore de l'acide bromhydrique libre. Nous avons épuisé trois fois à l'éther, en employant chaque fois un grand volume. La solution éthérée a été séchée sur du sulfate de sodium anhydre, puis filtrée et évaporée. Il est resté comme résidu une huile qui a cristallisé au bout de quelques jours, à l'abri de l'humidité. Laissés à l'air, les cristaux se liquéfient de nouveau assez rapidement en noircissant. Nous avons distillé ce produit, il passe à 143-145° sous 33 mm., et cristallise

(1) Becke et Tafel, *D. ch. G.*, t. 27, p. 2315.

par refroidissement. Gardé sur une plaque poreuse à l'abri de l'humidité, il fond à 40°,5-41°. Il est très soluble dans l'alcool, l'éther, et la plupart des dissolvants. — *Analyse.* 0^{gr},7554 de substance ont donné 0^{gr},7890 de bromure d'argent,— soit en centièmes, trouvé : Br, 44.44 — calculé pour $C^5H^9O^2Br$: Br, 44.16.

Par éthérification, cet acide bromopivalique donne du bromopivalate d'éthyle identique à celui qu'on obtient par l'action directe du pentabromure de phosphore sur l'oxypivalate d'éthyle, comme nous le verrons plus loin.

L'acide bromopivalique a été dissous dans trois fois la quantité théorique d'alcool absolu pour l'éthérifier, nous y avons ajouté un dixième en poids de l'alcool employé, d'acide sulfurique concentré, et nous avons chauffé au bain-marie pendant 6 heures. Nous avons ensuite versé le produit refroidi sur de la glace, agité avec de l'eau, rassemblé avec de l'éther, lavé cet éther avec une solution de bicarbonate de potassium, puis séché, filtré et évaporé. Le résidu distillé a passé à 89-90° sous 25 mm.

D'autre part, afin de vérifier que l'action du pentabromure de phosphore ne modifie pas la chaîne carbonée de l'acide oxypivalique, nous avons traité l'acide bromé par la potasse. La réaction donnant naissance à l'acide oxypivalique, il en résulte qu'il ne s'est pas produit de transposition moléculaire : 2 gr. d'acide bromopivalique ont été mis dans 12 gr. de potasse aqueuse à 25 0/0 et se sont dissous avec la plus grande facilité. Nous avons chauffé au bain-marie pendant 20 minutes, acidifié par l'acide chlorhydrique et épuisé à l'éther. Cet éther séché, filtré et distillé a laissé un résidu d'acide oxypivalique pur. Il fond à 124°, et son mélange avec l'acide oxypivalique fond au même point.

Acide phospho di-oxypivalique. — Le liquide qui par épuisement à l'éther a donné l'acide bromopivalique, a, au bout de deux jours, laissé déposer un précipité abondant, soluble dans l'eau chaude, mais précipité facilement de sa solution aqueuse par l'acide chlorhydrique concentré, très soluble dans les solutions alcalines, dans l'alcool méthylique et dans l'alcool ordinaire. Ce produit essoré renfermait beaucoup d'acide bromhydrique précipitable directement par l'azotate d'argent. Par deux cristallisations dans l'éther acétique, nous avons obtenu des choux-fleurs de fines aiguilles, qui, dissoutes dans l'eau, ne précipitaient plus par le nitrate d'argent. Ce corps, très acide, décompose les carbonates alcalins avec effervescence; projeté dans le nitrate de sodium fondu, il donne de l'acide phosphorique. Chauffé lentement, il fond

vers 148°; mais par un chauffage rapide, la fusion s'effectue entre 110 et 120°. Ce fait tient à ce que la molécule renferme de l'eau d'hydratation : et le point de fusion 148° correspond au corps anhydre. L'acide phospho di-oxypivalique anhydre, obtenu en déshydratant par la chaleur le corps hydraté, fond à 148°. — *Analyses : Dosage d'eau.* Le produit hydraté ne perd pas d'eau sur l'acide sulfurique dans le vide; mais chauffé pendant 5 heures à l'étuve à 100-110°, il en perd 5,72 0/0 de son poids. 3^{gr},7582 de substance, chauffés dans ces conditions, ont perdu 0^{gr},1296 d'eau — soit en centièmes, trouvé : H^2O, 5.72 — calculé pour $C^{10}H^{19}PO^3,H^2O$: H^2O, 5.69. — *Détermination du poids moléculaire par titrage.* 0^{gr},3435 de substance ont exigé 6^{cc},5 de soude demi-normale pour virer à la phénolphtaléine — soit en centièmes, trouvé : M tribasique, 317.07 — calculé pour $C^{10}H^{19}PO^8H^2O$: M, 316.16 — *Dosage du phosphore.* La substance a été calcinée en présence de carbonate de potassium et en y projetant de temps en temps du nitrate de potassium. L'acide phosphorique formé a été ensuite dosé à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien. 0^{gr},5274 de substance ont donné 0^{gr},1953 de pyrophosphate de magnésium — soit en centièmes, trouvé : P, 10.30 — calculé pour $C^{10}H^{19}PO^8,H^2O$: P, 9.81. — *Dosage du carbone et de l'hydrogène.* 0^{gr},3522 de substance ont donné 0^{gr},4944 d'anhydride carbonique et 0^{gr},2146 d'eau — soit en centièmes, trouvé : C, 38.28; H, 6.77 — calculé pour $C^{10}H^{19}PO^8,H^2O$: C, 37.97; H, 6.69.

Les dosages précédents concordent avec la formule :

$$O=P\begin{cases}O\text{-}CH^2\text{-}C(CH^3)^2\text{-}COOH\\ O\text{-}CH^2\text{-}C(CH^3)^2\text{-}COOH,H^2O,\\ O\text{-}H\end{cases}$$

qui est celle de l'acide phospho di-oxypivalique hydraté.

La réaction du pentabromure de phosphore sur l'acide oxypivalique peut se résumer dans les deux équations suivantes :

$$(CH^3)^2{=}C(CO^2H)(CH^2OH) + 2PBr^5 = (CH^3)^2{=}C(COBr)(CH^2Br) + 2OPBr^3 + 2HBr,$$

$$O{=}P(Br)(Br)(Br) + 2(CH^3)^2{=}C(CO^2H)(CH^2OH) = O{=}P\begin{cases}O\text{-}CH^2\text{-}C(CH^3)^2\text{-}CO^2H\\ O\text{-}CH^2\text{-}C(CH^3)^2\text{-}CO^2H\\ Br\end{cases} + 2HBr.$$

Ce dernier corps donne naissance à l'acide phospho di-oxypivalique hydraté.

Phospho di-oxypivalate de potassium

$$2\left[O=P\begin{cases}O\text{-}CH^2\text{-}C(CH^3)^2\text{-}COOK\\O\text{-}CH^2\text{-}C(CH^3)^2\text{-}COOK\\OK\end{cases}\right]+5H^2O.$$

— Ce sel a été préparé en solution aqueuse par la potasse aqueuse, en présence de phénolphtaléine comme réactif indicateur : par addition d'alcool il s'est déposé en petits cristaux : nous l'avons essoré et fait cristalliser de nouveau dans un mélange d'alcool et d'eau, puis séché à l'air et analysé. Ce corps est hydraté. — *Analyses : Dosages d'eau.* (I) Chauffés dans l'étuve à 110° pendant 12 heures, 0gr,8696 de substance ont perdu 0gr,0872 d'eau ; (II) Chauffés dans les mêmes conditions, 1gr,0390 de substance ont perdu 0gr,0999 d'eau — soit en centièmes, trouvé : H^2O, 10.02 et 9.61 — calculé pour $(PO^8C^{10}H^{16}K^3)^2,5H^2O$: H^2O, 9.84. — *Dosage du potassium.* La substance a été calcinée et le résidu repris par l'eau. Le potassium a été précipité à l'état de chloroplatinate, le platine a été dosé à l'état métallique — 0gr,4097 de sel anhydre ont donné 0gr,2869 de platine métallique — soit en centièmes, trouvé : K, 28.15 — calculé pour $PO^8C^{10}H^{16}K^3$: K, 28.46.

Il est intéressant de remarquer que dans l'acide phosphodioxypivalique, la troisième fonction acide de l'acide phosphorique se comporte normalement vis-à-vis de la phtaléine.

Bromopivalate d'éthyle $\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!\!>\!\underset{\displaystyle CH^2Br}{\underset{|}{C}}\text{-}CO^2C^2H^5$. — Une molécule d'oxypivalate d'éthyle a été versée peu à peu sur 1,1 molécule de pentabromure de phosphore.

La réaction, vive d'abord, a été modérée en refroidissant le ballon dans la glace. Quand elle nous a paru terminée, nous avons chauffé au bain-marie à 70° pour chasser une grande partie de l'acide bromhydrique formé dans la réaction. Après refroidissement, nous avons versé le tout sur de la glace et nous avons agité avec de l'eau. Nous avons neutralisé la majeure partie de l'acide bromhydrique restant par le carbonate de sodium et épuisé plusieurs fois à l'éther. Cet éther a été lavé à refus avec une solution de bicarbonate de sodium, puis séché sur du sulfate de sodium anhydre, et filtré. Par évaporation nous avons obtenu un résidu qui a été distillé à la colonne. La première portion a bouilli assez bas ; redistillée, elle nous a donné avec un rendement de 20 0/0 du bromopivalate d'éthyle pur, distillant à

89-90° sous 25 mm.	83-84° sous 19-20 mm.
79° sous 15 mm.	73° sous 11 mm.

Analyse. 0^{gr},4970 de substance ont donné 0^{gr},4435 de bromure d'argent — soit en centièmes, trouvé : Br, 37.98 — calculé pour $C^7H^{13}O^2Br$: 38.25.

Après cette portion, le thermomètre est monté tellement vite, que nous n'avons pas tenté de distiller le résidu.

Ce résidu neutre est probablement l'éther trioxypivalique :

$$O=P\begin{cases}O\text{-}CH^2\text{-}C(CH^3)^2CO^2C^2H^5\\ O\text{-}CH^2\text{-}C(CH^3)^2CO^2C^2H^5\\ O\text{-}CH^2\text{-}C(CH^3)^2CO^2C^2H^5\end{cases}.$$

Nous n'en avons pas tenté l'étude car nous en avons eu trop peu à notre disposition.

Phospho di-oxypivalate acide d'éthyle

$$O=P\begin{cases}O\text{-}CH^2\text{-}C(CH^3)^2\text{-}CO^2C^2H^5\\ O\text{-}CH^2\text{-}C(CH^3)^2\text{-}CO^2C^2H^5\\ O\text{-}H\end{cases}.$$

— La solution qui, épuisée, a donné le bromopivalate d'éthyle, réunie aux eaux de lavage a été acidifiée par l'acide chlorhydrique en excès, en présence d'héliantine comme réactif indicateur. Il s'est précipité une huile que nous avons rassemblée avec de l'éther, séchée et privée d'éther au bain-marie ; elle représentait un quart environ du poids d'oxypivalate d'éthyle employé primitivement. Cette huile a été saponifiée par la potasse alcoolique. Après avoir étendu d'eau, neutralisé partiellement, chassé l'alcool au bain-marie, acidifié par l'acide chlorhydrique en excès, il s'est fait un abondant précipité d'acide phospho di-oxypivalique hydraté que nous avons trouvé identique à celui obtenu précédemment.

Il s'est donc fait probablement du phospho di-oxypivalate acide d'éthyle dans cette réaction. Nous avons d'ailleurs cherché à isoler ce produit de la manière suivante : une réaction faite sur 50 gr. d'oxypivalate d'éthyle a donné 26 gr. d'éther bromé et un peu de produit neutre qui est resté comme résidu de distillation. Le produit soluble dans le carbonate de sodium a été précipité par l'acide chlorhydrique et rassemblé avec de l'éther. La solution éthérée a été lavée deux fois avec de l'eau, puis reprise par le bicarbonate de potassium. L'huile est passée en dissolution dans le bicarbonate de potassium et cette solution, lavée deux fois à l'éther, a été ensuite précipitée par l'acide sulfurique. Après épuisement à l'éther, lavage à l'eau de la solution éthérée, séchage, filtration, nous avons obtenu par évaporation le phospho di-oxypivalate acide d'éthyle. Ce corps est liquide et ne distille pas sans

décomposition. Il nous a donc été impossible de l'obtenir dans un état de pureté satisfaisant et, par suite, les résultats analytiques que nous avons obtenus sont défectueux.

Le phospho di-oxypivalate acide d'éthyle saponifié par la potasse donne, comme on l'a vu plus haut, l'acide phospho di-oxypivalique.

Ce dernier présente lui-même une résistance remarquable à la saponification. En effet, nous avons vainement tenté de le dédoubler en acides phosphorique et oxypivalique; chauffé avec la potasse aqueuse concentrée ou avec l'acide sulfurique à 50 0/0, il ne subit aucune altération.

(Institut chimique de Nancy.)

N° 33. — Sur les éthers β-aldéhydiques ; par MM. E. E. BLAISE et L. MARCILLY.

Les acides aldéhydes sont, à l'heure actuelle, fort peu connus, si l'on excepte le seul acide aldéhyde α qui puisse exister : l'acide glyoxylique, dont les propriétés ont été bien étudiées. Encore faut-il remarquer que l'acide glyoxylique ne répond pas à la formule aldéhydique simple, mais à celle d'un hydrate d'aldéhyde.

Quant aux acides aldéhydes β, ils étaient, jusqu'ici, complètement inconnus. On a bien préparé, en effet, des corps isomères, en condensant le formiate d'éthyle avec les éthers des acides gras en présence du sodium (1), mais on a reconnu qu'en réalité ces composés ne possèdent pas de fonction aldéhydique vraie. Le formiate et l'acétate d'éthyle, par exemple, fournissent le formylacétate d'éthyle :

$$H\text{-}CO^2C^2H^5 + CH^3\text{-}CO^2C^2H^5 = CHO\text{-}CH^2\text{-}CO^2C^2H^5 + C^2H^5OH,$$

mais ce corps possède, en fait, la formule tautomère :

$$CHOH{=}CH\text{-}CO^2C^2H^5.$$

En effet, de même que les oxyméthylène-cétones (2) obtenues par une méthode analogue, il donne un dérivé sodé, un éther acétique, et ne présente pas les propriétés générales des aldéhydes.

(1) Wislicenus, *D. ch. G.*, 1887, t. **20**, p. 2931. — Pechmann, *ibid.*, 1892, t. **25**, p. 1047.

(2) Claisen, *D. ch. G.*, 1887, t. **20**, p. 2191; 1888, t. **21** R, p. 915; 1889, t. **22**, p. 533 et 3273; 1892, t. **25**, p. 11.

Enfin on ne connait que deux acides aldéhydes γ obtenus par M. Perkin (1), en saponifiant les éthers-acétals correspondants et que cet auteur désigne sous le nom de β-aldéhydoacides. Ces corps semblent posséder les caractères de la fonction aldéhydique vraie.

Des faits précédents, il résulte que la fonction aldéhydique en position β, par rapport à la fonction acide, prend la forme tautomère énolique et n'existe à l'état libre que sous cette forme. Or, on voit que cette transposition n'est possible qu'autant que l'atome du carbone α possède au moins un atome d'hydrogène, et, par suite, on devrait obtenir des acides-aldéhydes à fonction aldéhydique vraie dans les cas où cet atome de carbone est dialcoylé. On sait que la condensation du formiate d'éthyle avec les éthers des acides gras ne s'effectue que lorsque l'atome de carbone α possède 2 atomes d'hydrogène ; la méthode ne peut donc conduire à aucun acide aldéhyde β à fonction aldéhydique vraie. Par contre, nous pouvions espérer obtenir ces composés par oxydation ménagée des acides α-dialcoylhydracryliques (voir notes antérieures). Leur étude présentait un assez grand intérêt, en particulier en ce qui concerne le parallélisme possible de leurs propriétés avec celles des éthers β-cétoniques.

Formylisobutyrate d'éthyle $\begin{matrix}(CH^3)^2=C-CO^2C^2H^5\\ \quad\quad\quad\

La liqueur chromique a été épuisée à l'éther après en avoir détruit l'acide chromique par quelques gouttes de bisulfite de sodium, l'éther a été séché sur du sulfate de sodium anhydre, filtré, distillé, et le résidu, 2 cc. environ, fractionné dans le vide, à la colonne. Les premières gouttes présentaient une réaction acide, mais pas trace de réaction aldéhydique; il est passé environ 1 cc. au point de l'oxypivalate d'éthyle et $0^{cc},5$ entre 100 et 135° sous 17 mm.

L'oxydation ne s'est faite qu'en très faible proportion, et ce qui s'est oxydé s'est vraisemblablement oxydé complètement. Nous avons alors songé à faire cette oxydation par l'acide chromique en milieu acétique où oxydant et corps à oxyder sont en solution; mais il était à craindre une oxydation trop complète; nous avons pensé l'éviter en refroidissant le mélange dans la glace et en y introduisant l'acide chromique très lentement et en quantité théorique seulement.

Dans un vase cylindrique refroidi dans la glace, nous avons placé un mélange de 50 gr. d'oxypivalate d'éthyle et de 50 gr. d'acide acétique cristallisable. Ce mélange étant maintenu en mouvement par un agitateur mécanique, nous y avons fait tomber goutte à goutte une solution de 21 gr. d'acide chromique dans 500 gr. d'acide acétique cristallisable. Nous avons employé dans ce but un siphon à pointe d'écoulement effilée; en cassant la pointe à l'endroit de diamètre voulu, on obtenait un écoulement lent à volonté. La solution a mis 12 heures pour s'écouler complètement dans le vase cylindrique, après quoi nous avons laissé le produit pendant 6 heures au repos à la température ordinaire jusqu'à ce que la teinte jaunâtre témoignant d'un excès d'acide chromique non réduit fît place à la teinte verte ou violette des sels de sesquioxyde de chrome. Il est à noter que dans ces opérations, l'acide acétique ne s'est pas congelé au point d'empêcher l'agitation mécanique. L'acide acétique a été chassé au bain-marie dans le meilleur vide possible, le ballon contenant la liqueur étant surmonté d'une puissante colonne. Il nous a suffi de chauffer le ballon à 32° pour chasser presque totalement l'acide acétique, en 3 heures, dans le vide de 32 mm.; la masse est devenue alors visqueuse, nous avons arrêté la distillation quand elle s'est ralentie notablement: nous avons repris par l'eau de façon à dissoudre l'acétate de sesquioxyde de chrome et épuisé 4 fois à l'éther. L'éther a été ensuite lavé avec une solution de bicarbonate de potassium jusqu'à refus de façon à enlever les produits acides. Les eaux de lavage au bicarbonate de potassium ont été mises de côté et examinées ulté-

rieurement. L'éther a été séché sur du sulfate de sodium anhydre, filtré, distillé au bain-marie, et le résidu fractionné à la colonne. Nous avons recueilli : 1° 5 gr. d'un produit passant à 75-90° sous 30 mm. ; 2° 12 gr. passant de 90 à 150° ; 3° 17 gr. passant de 150 à 170°.

La première portion seule présentait une réaction aldéhydique. La semicarbazone se faisait en masse avec une goutte de ce liquide. Nous avons essayé, mais en vain, d'en isoler l'aldéhyde pure par fractionnement direct. Ce fractionnement a été fait à la pression atmosphérique, le produit ne semblant pas se décomposer. Nous nous sommes arrêtés à une portion bouillant de 162 à 165° sous 740 mm. (Nous verrons plus loin que l'aldéhyde bout à 163-164° sous 746 mm.), mais l'analyse nous a montré qu'elle était impure.

Nous en avons fait la semicarbazone ; pour cela nous l'avons mise avec un excès de chlorhydrate de semicarbazide dissous dans une solution concentrée d'acétate de sodium. Tout s'est pris en masse à la première agitation, nous avons étendu d'eau, laissé au repos pendant 1 heure puis essoré, lavé à l'eau jusqu'à élimination complète d'acétate de sodium et fait cristalliser dans l'alcool ; nous avons obtenu de magnifiques aiguilles qui, séchées, fondent à 161-162°.

Analyse. 0^{gr},1479 de substance ont dégagé 26^{cc},6 d'azote mesuré humide à 10° sous 752 mm. — soit en centièmes, trouvé : N, 21.19 — calculé pour $C^8H^{15}N^3O^3$: N, 20.94.

Diméthyl-malonate d'éthyle et d'oxypivalylate d'éthyle. — Les portions supérieures ont été examinées ensuite ; fractionnées, elles ont donné 11 gr. d'éther oxypivalique pur et 16 gr. d'un éther bouillant à 156-157° sous 18 mm. Cet éther a été saponifié par la potasse alcoolique en excès : nous avons chauffé pendant 20 minutes au bain-marie à reflux, étendu d'eau, neutralisé presque complètement, chassé l'alcool au bain-marie dans le vide, acidifié à l'acide chlorhydrique et épuisé à l'éther. La solution éthérée, séchée sur du sulfate de sodium anhydre, filtrée et évaporée a laissé un résidu qui s'est pris en masse par refroidissement. En essayant de faire cristalliser ce résidu dans le benzène, nous nous sommes aperçus qu'il n'était que partiellement soluble dans ce solvant. La partie insoluble a été lavée alors au benzène et nous avons obtenu par ce moyen de l'acide diméthylmalonique pur, fondant à 192°. Nous l'avons identifié à de l'acide diméthylmalonique pur, obtenu par une autre méthode, en prenant le point de fusion du mélange des deux acides qui est 192°. Notre acide diméthylma-

lonique par distillation sèche a perdu de l'acide carbonique et nous a donné de l'acide isobutyrique qui a bouilli à 153-155° à la pression ordinaire. Il n'y a donc aucun doute à avoir au sujet de l'identité de cet acide.

Le benzène mère a été évaporé, et le résidu recristallisé dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole. Après plusieurs cristallisations, nous avons obtenu un acide identique à l'acide oxypivalique. Nous l'avons caractérisé par la méthode des points de fusion. Le point de fusion de son mélange avec de l'acide oxypivalique pur, est identique au point de fusion de chacun d'eux : 124°. Ce corps qui par saponification donne de l'acide oxypivalique et de l'acide diméthylmalonique est le malonate d'éthyle et d'oxypivalylate d'éthyle

$$(CH^3)^2=C\begin{matrix}\diagup CO^2C^2H^5\\ \diagdown CO^2\text{-}CH^2\text{-}C\lessdot\begin{matrix}(CH^3)^2\\ CO^2C^2H^5\end{matrix}\end{matrix}.$$

Une partie de l'oxypivalate d'éthyle s'est oxydée complètement en donnant du malonate acide d'éthyle qui a éthérifié l'oxypivalate d'éthyle non altéré :

$$(CH^3)^2=C(CH^2OH)\text{-}CO^2C^2H^5 + O^2 = H^2O + (CH^3)^2=C\begin{matrix}\diagup CO^2C^2H^5\\ \diagdown CO^2H\end{matrix},$$

$$(CH^3)^2=C(CH^2OH)\text{-}CO^2C^2H^5 + (CH^3)^2=C\begin{matrix}\diagup CO^2C^2H^5\\ \diagdown CO^2H\end{matrix}$$

$$= (CH^3)^2=C\begin{matrix}\diagup CO^2C^2H^5\\ \diagdown CO^2\text{-}CH^2\text{-}C\lessdot\begin{matrix}(CH^3)^2\\ CO^2C^2H^5\end{matrix}\end{matrix} + H^2O.$$

Analyse. 0^{gr},1770 de substance ont donné 0^{gr},3755 d'anhydride carbonique et 0^{gr},1315 d'eau — soit en centièmes, trouvé : C, 58.16 H, 8.25 — calculé pour $C^{14}H^{24}O^6$: C, 58.28; H, 8.40.

Les eaux de lavage au bicarbonate de potassium, qui ont enlevé les produits acides à la solution éthérée des produits que nous venons d'examiner, ont été concentrées dans le vide, presque à sec, puis acidifiées par l'acide sulfurique étendu, en excès, et épuisées plusieurs fois à l'éther. La solution éthérée a été séchée et évaporée, puis le résidu distillé à la colonne. Nous avons obtenu environ 100 gr. d'acide acétique puis un résidu sirupeux que nous avons débarrassé de toute trace d'acide acétique en le chauffant longtemps au bain-marie dans le vide ; ce résidu a fourni par distillation à la pression ordinaire. en se décomposant, 8 gr. d'isobutyrate d'éthyle, bouillant à 108-110°. C'était donc du malo-

nate acide d'éthyle provenant de l'oxydation complète de l'oxypivalate d'éthyle.

Formylisobutyrate d'éthyle pur. — On voit donc en somme qu'en effectuant l'oxydation comme nous l'avons indiqué, le rendement en produit aldéhydique est très faible; la majeure partie de l'oxypivalate d'éthyle étant transformée en malonate acide d'éthyle et malonate d'éthyle et d'oxypivalylate d'éthyle. Peut-être pourrait-on obtenir un rendement plus satisfaisant, en cherchant à entraîner l'aldéhyde, au fur et à mesure qu'elle se forme, en opérant avec un dissolvant à point d'ébullition beaucoup plus élevé et dans un appareil distillatoire. Mais il est fort difficile de trouver un semblable dissolvant qui soit en même temps sans action sur l'acide chromique. Ces recherches exigeraient d'ailleurs des quantités considérables d'oxypivalate d'éthyle; aussi dans une autre opération, ayant pour but d'isoler l'aldéhyde-éther à l'état pur, avons-nous employé la même méthode d'oxydation que précédemment.

Nous avons opéré de la même façon jusqu'au fractionnement: mais la première portion, au lieu d'être fractionnée de nouveau avec soin, a été agitée pendant 20 minutes avec une quantité déterminée d'une solution concentrée et titrée de bisulfite de sodium. La solution bisulfitique a été épuisée 2 fois avec soin à l'éther pour enlever l'huile non absorbée, ensuite traitée par la quantité exactement correspondante d'une solution de carbonate de sodium concentrée et titrée. Par entraînement à la vapeur d'eau, nous avons obtenu une petite quantité d'une huile plus légère que l'eau. Cette huile a été rassemblée avec de l'éther et la solution éthérée a été agitée avec une solution de bicarbonate de potassium. Nous avons séché la solution éthérée sur du sulfate de sodium anhydre, puis filtré, et évaporé au bain-marie. Nous avons obtenu comme résidu une huile distillant entièrement à 65-66° sous 20 mm. C'est l'aldéhyde-éther β pur.

Dans une troisième opération, nous avons distillé à la pression ordinaire. L'aldéhyde-éther β bout bien sans altération sensible, à 163-164° sous 746 mm. — *Analyse.* 0^{gr},1545 de substance ont donné 0^{gr},3297 d'anhydride carbonique et 0^{gr},1159 d'eau — soit en centièmes, trouvé: C, 58.20; H, 8.82 — calculé pour $C^7H^{12}O^3$: C, 58.28; H, 8.41.

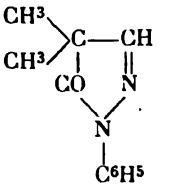
Densité à 20°.

Poids du liquide remplissant le picnomètre à 20°..... 0^{gr},4091
Poids du même volume d'eau à 20°..... 0,4153

$$d_4^{20} = \frac{4091 + 0{,}99707}{4153} + 0{,}0012, \text{ soit : } 0{,}9834.$$

Cet aldéhyde-éther β est un liquide mobile, possédant une odeur aldéhydique prononcée. Il recolore le réactif de Schiff, donne une semicarbazone cristallisant magnifiquement, se combine au bisulfite de sodium, réduit le nitrate d'argent ammoniacal additionné d'une goutte de potasse, lentement à froid, très vite à chaud, en donnant un miroir argentique. Il ne colore point en rouge l'alcool additionné d'une trace de perchlorure de fer.

Diméthyl-4.-4-phényl-1-pyrazolone-5



— Dans un tube à essais, 2gr.6 d'aldéhyde-éther ont été mélangés avec 1gr.95 de phénylhydrazine. Il s'est produit une élévation de température sensible et des gouttelettes d'eau se sont séparées. Le mélange a été privé d'eau par évaporation au bain-marie; il a été chauffé ensuite au bain d'huile à 140°. Après 2 heures de chauffage, le produit de la réaction a été abandonné à lui-même. Il a cristallisé au bout de quelques jours, nous l'avons écrasé sur une plaque poreuse pour le débarrasser d'huile, après quoi nous avons obtenu par cristallisations répétées dans l'éther de pétrole 20-40° de magnifiques aiguilles fusibles à 51°. Cette pyrazolone est très soluble dans l'éther et la plupart des dissolvants. — *Analyse.* 0gr.2130 de substance ont dégagé 27 cc. d'azote mesuré humide à 11° sous 744 mm. — soit en centièmes, trouvé : N, 14.75 — calculé pour $C^{14}H^{12}N^2O$: 14.94.

Nous avons essayé de passer de l'éther aldéhyde à l'acide correspondant. Pour cela nous avons fait un essai de saponification par l'acide sulfurique à 10 0/0 et par l'eau de baryte à froid.

Saponification par l'acide sulfurique à 10 0/0. — Dans un petit ballon muni d'un réfrigérant ascendant nous avons mis 1 gr. d'aldéhyde-éther β et 20 gr. d'acide sulfurique à 10 0/0. Nous avons adapté à la partie supérieure du réfrigérant un tube plongeant dans une eau de baryte parfaitement limpide de façon à voir s'il se faisait de l'acide carbonique dans la réaction. Nous avons fait bouillir, l'eau de baryte n'a pas tardé à se troubler et au bout de peu de temps il s'est formé un véritable précipité de carbonate de baryum. Nous avons chauffé pendant deux heures à l'ébullition, puis ensuite nous avons renversé le réfrigérant, et recueilli ce qui a été

entraîné par la vapeur d'eau. Cette eau a été épuisée à l'éther, la solution éthérée séchée sur du sulfate de sodium anhydre et filtrée au papier, l'éther en a été chassé au bain-marie avec précaution, à la colonne, et le résidu, présentant une odeur et une réaction aldéhydiques parfaitement nettes, a été distillé à la colonne. Nous avions trop peu de liquide pour faire un fractionnement complet, nous avons recueilli une portion bouillant de 50 à 70° à la pression ordinaire sans laisser de résidu appréciable. Cette portion présentait une odeur et une réaction nettement aldéhydiques, étant donné son point d'ébullition, elle était exempte d'aldéhyde-éther β. Cette portion a été agitée avec un excès de chlorhydrate de semicarbazide en solution dans l'acétate de sodium concentré. La semicarbazone s'est précipitée et nous l'avons fait cristalliser dans l'eau bouillante. Après deux cristallisations, elle se présente sous forme de feuillets très larges et extrêmement minces, fusibles à 126-127° en se décomposant. — *Analyse.* 0^{gr}.0719 de substance ont dégagé 20^{cc}.5 d'azote mesuré humide à 10° sous 737 mm. — soit en centièmes, trouvé : N, 32.79 — calculé pour $C^5H^{10}N^3O$: N, 32.61.

D'après cette analyse, il était probable que nous avions affaire à la semicarbazone de l'aldéhyde isobutyrique; nous avons donc, d'autre part, préparé l'aldéhyde isobutyrique pure. Nous avons oxydé l'alcool isobutylique par le mélange chromique, en entraînant l'aldéhyde au fur et à mesure de sa formation (1). Cette aldéhyde, recueillie et séchée, a été polymérisée à froid par une trace d'acide sulfurique concentré et le produit de polymérisation essoré, puis lavé à reflux à l'eau pour le débarrasser d'acétone provenant d'une oxydation plus avancée de l'alcool isobutylique. En chauffant avec de l'acide sulfurique étendu, par dépolymérisation, nous avons obtenu de l'aldéhyde isobutyrique pure. Sa semicarbazone a été faite de la même façon que la précédente. Cristallisée plusieurs fois dans l'eau bouillante, elle s'est présentée en dernier lieu sous forme de feuillets très larges et extrêmement minces. Elle fond à 126-127°; son mélange avec la précédente fond au même point et ces deux corps sont identiques.

La saponification par l'acide sulfurique étendu s'est donc effectuée avec perte d'acide carbonique suivant l'équation :

$$(CH^3)^2=\underset{\underset{CHO}{|}}{C}-CO^2C^2H^5 + H^2O = (CH^3)^2=CH-CHO + C^2H^5OH + CO^2,$$

et nous avons obtenu l'aldéhyde isobutyrique.

(1) Forsek, *Mon. f. Ch.*, 1881, t. 2, p. 614; 1885, t. 4, p. 681.

Le liquide résiduel qui, par entraînement à la vapeur d'eau, nous a donné cette aldéhyde isobutyrique a été examiné. Il ne présentait plus de réaction aldéhydique. Nous l'avons épuisé à l'éther, et cet éther ne nous a pas donné de résidu par évaporation. Il s'en suit donc que l'aldéhyde-acide est instable et se décompose au fur et à mesure de sa formation dans les conditions de l'expérience.

Un essai a alors été fait qui confirme ces résultats : sur 8 gr. d'acide oxypivalique en solution dans l'eau, nous avons fait tomber goutte à goutte une solution de 9gr,14 d'acide chromique dans 30 gr. d'acide sulfurique concentré. Le ballon contenant cette solution étant chauffé légèrement dans un bon vide, la vapeur d'eau a entraîné une petite quantité d'un produit aldéhydique qui, enlevé par l'éther, a fourni une semicarbazone identique à la semicarbazone de l'aldéhyde isobutyrique. L'aldéhyde-acide formé s'est donc décomposé au fur et à mesure de sa formation, dans les conditions de l'expérience. D'ailleurs, la majeure partie de l'acide oxypivalique a été oxydée complètement, car le liquide résiduel, épuisé à l'éther, a donné de l'acide diméthylmalonique, que nous avons pu faire cristalliser dans l'éther et identifier à l'acide diméthylmalonique pur. Peut-être s'est-il fait aussi dans cette réaction de l'acide isobutyrique par oxydation de l'aldéhyde isobutyrique, mais nous n'avons pas pu l'isoler.

Saponification par l'eau de baryte à froid. — L'essai de saponification par l'acide sulfurique étendu ne nous ayant pas permis d'isoler l'acide-aldéhyde, nous avons songé à employer l'eau de baryte à froid pour atteindre ce résultat.

Dans un tube à essai, nous avons mis une certaine quantité d'aldéhyde-éther, ensuite la quantité théorique, pour une saponification complète, d'une solution concentrée et titrée d'eau de baryte parfaitement limpide. Le mélange ne s'est pas échauffé, mais l'aldéhyde-éther est entré rapidement en dissolution. Au bout de peu de temps, il se déposa un précipité de carbonate de baryum. Nous avons laissé le mélange au repos pendant quatre jours. A partir du deuxième jour, la quantité du précipité n'a pas augmenté, mais elle était loin de correspondre à la quantité de baryte employée. Au quatrième jour, le produit était parfaitement neutre et de plus l'odeur aldéhydique du mélange avait fait place à l'odeur d'isobutyrate d'éthyle. Nous avons filtré, lavé et recueilli le carbonate de baryum; il s'est dissous avec dégagement d'acide carbonique dans l'acide chlorhydrique étendu, d'où nous avons précipité le baryum pour le doser par de l'acide sulfurique étendu.

La liqueur filtrée a été partagée en deux parties, sur la première nous avons fait un entraînement à la vapeur d'eau jusqu'à disparition complète des propriétés réductrices du liquide distillant. Le résidu examiné a donné à l'ébullition une réduction très rapide du nitrate d'argent. Par acidification à l'acide chlorhydrique, en chauffant un peu, l'odeur piquante de l'acide formique est apparue nettement. Le liquide entraîné présentait l'odeur d'isobutyrate d'éthyle et ne contenait que de faibles quantités d'aldéhyde : aldéhyde isobutyrique, sans aucun doute, et aldéhyde-éther β n'ayant pas réagi.

La seconde moitié du liquide filtré a été épuisée à l'éther de façon à en éliminer les produits neutres. Acidifiée ensuite par l'acide chlorhydrique, la liqueur épuisée ne recolorait plus le réactif de Schiff : additionnée d'acétate de sodium en excès et de chlorhydrate de semicarbazide, elle n'a pas fourni de précipité : ce réactif est cependant d'une extrême sensibilité. Il ne s'est donc pas formé d'aldéhyde-acide que nous aurions trouvé à l'état de sel de baryum au cas où cet aldéhyde-acide eût été stable dans les conditions de l'expérience. En réalité le sel de baryum de l'aldéhyde-acide se dédouble au fur et à mesure de sa formation en carbonate de baryum et aldéhyde isobutyrique.

Etant donné ces faits, il résulte que l'eau de baryte à froid dédouble l'éther-aldéhyde β simultanément de deux façons distinctes :

Le premier dédoublement est identique à celui fourni par les acides étendus à l'ébullition : il donne l'aldéhyde isobutyrique et l'anhydrique carbonique : l'autre donne, par rupture de la molécule, de l'acide formique et de l'éther isobutyrique, ce dernier étant saponifié plus ou moins complètement.

$$(CH^3)^2=\underset{\underset{CHO}{|}}{C}-CO^2C^2H^5 + H^2O = (CH^3)^2=CH-CHO + C^2H^5OH + CO^2,$$

$$(CH^3)^2=\underset{\underset{CHO}{|}}{C}-CO^2C^2H^5 + H^2O = (CH^3)^2=CH-CO^2C^2H^5 + HCO^2H.$$

La quantité de carbonate de baryum formé permet d'établir le pourcentage de la première réaction qui s'est effectuée dans la proportion de 28.1 0/0. Quant au second dédoublement, il s'est fait vraisemblablement autant que la quantité de baryte restante

le permettait, c'est-à-dire, d'après le calcul, dans la proportion de 22.8 0/0, le reste de l'aldéhyde-éther étant inaltéré.

Ces faits montrent combien est grande l'analogie des éthers-aldéhydes β avec les éthers β-cétoniques. Cependant, le dédoublement acide se produit ici à froid avec les alcalis étendus, tandis qu'avec les éthers β-cétoniques il ne se produit en réalité qu'avec les alcalis concentrés et à chaud. Cela tient vraisemblablement à ce que l'acide formique est beaucoup plus énergique que ses homologues et a, par suite, plus de tendance à se former dans la réaction.

(Institut chimique de Nancy.)

N° 34. — Sur les acétones à fonction acétylénique. Nouvelle méthode de synthèse des pyrazols ; par MM. Charles MOUREU et Maurice BRACHIN.

Les acétones à fonction acétylénique de la forme R-C≡C-CO-R', qui prennent naissance soit dans l'action des chlorures ou des anhydrides d'acides sur les carbures acétyléniques sodés R-C≡CNa, soit dans la condensation des mêmes dérivés sodés avec les éthers-sels, présentent, avec les dicétones-β R-CO-CH^2-CO-R', les plus étroites affinités. C'est ainsi qu'elles fournissent ces dernières lorsqu'on les hydrate par l'intermédiaire de l'acide sulfurique et qu'elles subissent, sous l'action des alcalis, des dédoublements, analogues à ceux qui caractérisent les dicétones-β (1). L'étude comparative des deux classes de substances méritait d'être poussée plus avant.

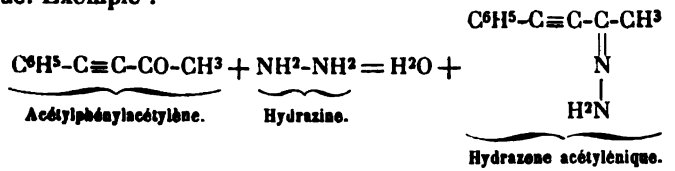
Une des réactions les plus intéressantes qu'on connaisse des dicétones-β est la formation des pyrazols sous l'action des hydrazines. Nous montrons dans le présent mémoire que la même propriété se retrouve, et avec une netteté au moins égale, chez nos acétones acétyléniques, en sorte que la réaction constitue une nouvelle méthode de synthèse des pyrazols.

Nous avons étudié quatre acétones, le benzoylœnanthylidène ou benzoylamylacétylène, l'acétylphénylacétylène, le benzoylphénylacétylène et l'anisoylphénylacétylène. En faisant réagir sur ces composés l'hydrazine ou la phénylhydrazine, nous avons chaque fois obtenu, avec des rendements presque quantitatifs, les pyrazols correspondants.

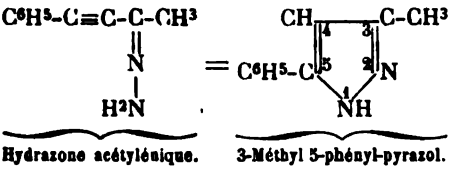
(1) Ch. MOUREU et R. DELANGE, *Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. 25, p. 302 ; t. 27, p. 377. — NEF, *Liebig's Ann.*, 1899.

La réaction se passe nécessairement en deux phases :

1° Il y a d'abord formation d'une hydrazone à fonction acétylénique. Exemple :

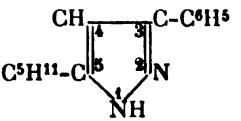


2° Dans la seconde phase, l'hydrazone produite s'isomérise en donnant le pyrazol :



Les composés suivants ont été ainsi obtenus. Ils demeurent intacts quand on les chauffe au bain-marie avec de l'acide chlorhydrique concentré, ce qui établit leur structure cyclique.

3-Phényl 5-amylpyrazol



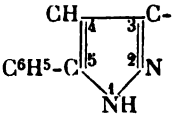
Ce pyrazol résulte de l'action de l'hydrazine sur le benzoylœnanthylidène $C^5H^{11}-C\equiv C-CO-C^6H^5$, lequel s'obtient en traitant l'œnanthylidène sodé par le chlorure de benzoyle (1).

On dissout 2 gr. de benzoylœnanthylidène dans 100 cc. d'alcool à 95°, et l'on ajoute à cette solution 1gr,5 de sulfate d'hydrazine et 3 gr. d'acétate de soude sec préalablement dissous dans le moins possible d'eau. Après avoir chauffé la liqueur à reflux pendant quelques heures, on l'étend de trois fois son volume d'eau et l'on épuise à l'éther; on décante la couche éthérée et l'on évapore l'éther, qui abandonne un résidu huileux, cristallisant bientôt en masses concaves et arrondies, d'une couleur jaune clair. Le produit, très soluble dans l'éther, l'alcool, le benzène, le chloroforme et le sulfure de carbone, est purifié par cristallisation dans l'éther

1. Ch. Moureu et R. Delange, *Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. 25, p. 302.

de pétrole (Eb. 30-60°), qui le dissout aisément à chaud et l'abandonne ensuite, par refroidissement, sous la forme de prismes blancs, légèrement jaunâtres, fusibles à 76° (subst., 0gr,1937 et 0gr,2000 — trouvé : H, 8,4 et 8,5 ; C, 79,0 et 78,6 — calculé : H, 8,4 ; C, 78,5) ; (subst., 0gr,144 — trouvé : N, 13,5 — calculé : N, 13).

3-Méthyl 5-phénylpyrazol



Ce composé s'obtient par l'action de l'hydrazine sur l'acétylphénylacétylène C^6H^5-C≡C-CO-CH^3.

A une solution de 1gr,44 (1 mol.) d'acétylphénylacétylène dans 60 cc. d'alcool à 95°, on ajoute une solution hydrazinique obtenue avec 1gr,80 (calc. 1,30) de sulfate d'hydrazine, 3gr,5 d'acétate de soude, et 25 cc. d'eau, et le mélange est chauffé à reflux pendant 10 heures. On distille ensuite l'alcool au bain-marie, et on additionne le résidu d'un excès d'eau, qui provoque immédiatement l'apparition de gros flocons blancs constituant le méthylphénylpyrazol brut (poids 1gr,5). Sa purification est basée sur sa solubilité dans l'acide chlorhydrique. Le produit, bien lavé à l'eau et essoré, est dissous dans l'acide chlorhydrique au dixième ; cette solution après avoir été agitée à l'éther, qui enlève des traces d'une huile à odeur fortement piquante, et chauffée ensuite au bain-marie pour chasser l'éther, est additionnée d'un léger excès de carbonate de soude ; on essore le précipité formé, et on le fait cristalliser dans de l'eau alcoolisée à 15 0/0.

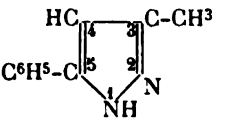
Les cristaux ainsi obtenus se présentent en longs filaments, très fins et très légers, toujours agglomérés et extrêmement difficiles à pulvériser ; leur point de fusion est 127-127°,5. Ils sont assez solubles dans l'eau bouillante, et très solubles dans les principaux solvants organiques. (Subst., 0gr,2340 — trouvé : H, 6,38 ; C, 75 — calculé : H, 6,32 ; C, 75,94) ; (subst., 0gr,0976 — trouvé : N, 18,15 ; — calculé : N, 17,74).

Sjollema (1) a obtenu, dans l'action de l'hydrazine sur la benzoylacétone C^6H^5-CO-CH^2-CO-CH^3, un produit possédant ces mêmes propriétés. J'ajouterai que, de même que le pyrazol de l'auteur allemand, le nôtre fixe immédiatement deux atomes de

(1) *Liebig's Ann.*, t. 279, p. 248.

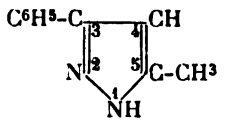
brome en solution acétique, et que l'anhydride acétique le convertit en un dérivé fusible à 41°, le point de fusion indiqué pour le produit correspondant préparé par Sjollema étant 43°. Les deux composés sont donc parfaitement identiques. Or, si la constitution de notre pyrazol ne saurait être douteuse, on remarquera que la benzoylacétone, en réagissant sur l'hydrazine, peut conduire à deux isomères, suivant que l'un ou l'autre des deux carbonyles entre tout d'abord en jeu pour donner une hydrazone :

(*a*) $C^6H^5\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}CH^3$

$+ H^2N\text{-}NH^2 = 2H^2O +$ 

3-Méthyl 5-phénylpyrazol.

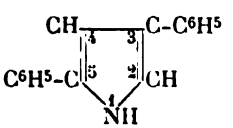
(*b*) $C^6H^5\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}CH^3$

$+ H^2N\text{-}NH^2 = 2H^2O +$ 

3-Phényl 5-méthylpyrazol.

La constitution du produit de Sjollema restait donc douteuse. Elle se trouve maintenant établie avec certitude par sa synthèse en partant de l'acétylphénylacétylène : le produit résultant de l'action de l'hydrazine sur la benzoylacétone est le 2-méthyl-5-phénylpyrazol ; en sorte que, des deux carbonyles, c'est celui qui est voisin du groupe méthyle qui est attaqué le premier en donnant une hydrazone.

3.5-Diphénylpyrazol

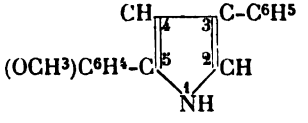


Ce composé prend naissance dans l'action de l'hydrazine sur le benzoylphénylacétylène $C^6H^5\text{-}C{\equiv}C\text{-}CO\text{-}C^6H^5$. A une solution de $2^{gr},06$ (1 mol.) de benzoylphénylacétylène dans 50 cc. d'alcool à 95°, on ajoute $1^{gr},80$ (calc. $1^{gr},30$) de sulfate d'hydrazine et $2^{gr},5$ d'acétate de soude sec préalablement dissous dans 10 cc. d'eau, et on chauffe le mélange à reflux pendant 10 heures. Par essorage et

refroidissement, il se dépose de volumineux prismes blancs-jaunâtres, qui, après un simple lavage à l'eau, constituent le pyrazol sensiblement pur (poids 1gr,5). La liqueur mère, après évaporation de l'alcool au bain-marie et addition d'un excès d'eau au résidu, fournit encore 0gr,80 de produit sous la forme de gros flocons blancs, qu'on purifie par cristallisation dans le benzène ou dans l'alcool méthylique additionné de 1/20e de son poids d'eau. Déposé de sa solution benzénique ou méthylique, le pyrazol se présente en fines aiguilles. Il est peu soluble dans l'éther de pétrole, qui le précipite rapidement de sa solution dans le benzène. Il fond à 199-200°, et se sublime presque aussitôt (vers 202°). (Subst., 0gr,253 et 0gr,2556 — trouvé : H, 5,72 et 5,69 ; C, 81,3 et 81,51 — calculé : 5,45 et 81,81) ; (subst., 0gr,1994 — trouvé : N, 12,71 — calculé : N, 12,72).

En traitant le dibenzoylméthane C^6H^5-CO-CH^2-CO-C^6H^5 par l'hydrazine, Knorr et Duden (1) ont obtenu un composé identique au précédent. Etant donné la symétrie de la molécule de dibenzoylméthane, il est évident qu'aucun isomère ne pouvait prendre naissance.

3-Phényl 5-anisylpyrazol



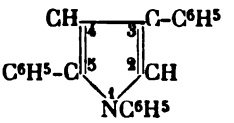
L'acétone génératrice de ce pyrazol est l'anisoylphénylacétylène C^6H^5-C≡C-CO-C^6H^4(OCH^3), que nous avons préparée, suivant les indications de Stockhausen et Gattermann (2), en faisant réagir le chlorure de phénylpropiolyle C^6H^5-C≡C-COCl sur l'anisol C^6H^5-OCH^3 en présence du chlorure d'aluminium.

On chauffe pendant 12 heures, au bain-marie, un mélange préparé avec 2gr,36 (1 mol.) d'anisoylphénylacétylène, 1gr,80 de sulfate d'hydrazine (calc., 1gr.30), 2gr,5 d'acétate de soude sec, et 50 cc. d'alcool à 60°. Après avoir distillé l'alcool au bain-marie, on additionne le résidu de quelques volumes d'eau ; il se produit aussitôt un précipité légèrement coloré, qu'on purifie facilement par cristallisation dans l'alcool méthylique, d'où il se dépose en fines aiguilles blanches et très légères. Ces cristaux fondent à 163° quand on plonge dans un bain porté à cette température un tube capillaire

(1) *D. ch. G.*, t. **26**, p. 115.
(2) *Ibid.*, t. **25**, p. 3587.

qui les contient ; si on fait agir lentement la chaleur, on observe que la fusion n'est complète qu'à 170°. (Subst., 0gr,1975 et 0gr,2148 — trouvé : H, 5,89 et 5,81 ; C, 76,97 et 76,94 — calculé : H, 5,60 ; C, 76,80) ; (subst., 0gr,1659 — trouvé : N, 11,20 — calculé : N, 11,22).

1.3.5-Triphénylpyrazol



Les substances à mettre en œuvre sont ici le benzoylphénylacétylène $C^6H^5-C{\equiv}C-CO-C^6H^5$ et la phénylhydrazine $NH^2-NHC^6H^5$.

On chauffe à reflux, pendant 10 heures, 2gr,06 (1 mol.) de benzoylphénylacétylène avec 1gr,10 (calc., 0gr,98) de phénylhydrazine en solution dans 20 cc. d'alcool à 95°. De la liqueur jaune, il se sépare, par refroidissement, un abondant dépôt de petits prismes jaune pâle, qui, après lavage à l'alcool et dessiccation dans le vide sulfurique, fondent à 139-140°. Recristallisé dans l'éther, où il est assez soluble à chaud et peu soluble à froid, le produit se présente en bâtonnets presque entièrement blancs, qui fondent exactement à 139°,5. (Subst., 0gr,162 — trouvé : H, 5,96 ; C, 85,44 — calculé : H, 5,40 ; C, 85,13) ; (subst., 0gr,2262 — trouvé : N, 9,65 — calculé : N, 9,42).

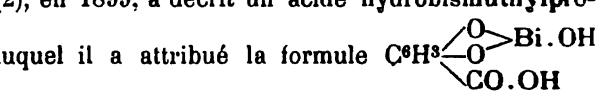
Knorr et Laubmann (1), en faisant réagir la phénylhydrazine sur le dibenzoylméthane $C^6H^5-CO-CH^2-CO-C^6H^5$, ont préparé un pyrazol fusible à 137-138°. Etant donné la symétrie de la molécule de dibenzoylméthane, il n'y a nul doute que ce produit et notre pyrazol sont identiques. Les auteurs allemands indiquent que le produit cristallisé dans l'alcool retient de l'alcool. Nous n'avons pas vérifié ce fait ; mais, s'il est exact, nous pouvons affirmer que l'alcool de cristallisation s'élimine dans le vide sulfurique, le produit séché dans ces conditions étant parfaitement identique à celui qui cristallise au sein de l'éther.

On voit, en résumé, que les cétones acétyléniques de la forme $R-C{\equiv}C-CO-R'$, en réagissant sur les hydrazines, fournissent, comme les dicétones-β, des pyrazols. La réaction s'effectue très facilement, et il ne se produit aucune action secondaire. Ce nouveau mode de synthèse, par sa grande netteté permettra, à l'occasion, de

(1) *D. ch. G.*, t. 21, p. 1206.

fixer d'une manière certaine la constitution des pyrazols préparés avec les dicétones-β non symétriques (1).

N° 35. — Sur l'acide bismuthoprotocatéchique; par M. Paul THIBAULT.

M. Richard (2), en 1899, a décrit un acide hydrobismuthylprotocatéchique auquel il a attribué la formule  qu'il obtenait en traitant l'émétique de bismuth par une solution aqueuse d'acide protocatéchique.

Nous avons également pu le préparer en partant d'une solution aqueuse d'acide protocatéchique agissant sur le lactate ou le sous-azotate de bismuth; mais il faut employer ces deux composés à l'état solide, car si on veut partir de leur solution, on ne peut arriver à précipiter le corps cherché, celui-ci étant soluble dans les acides.

Nous préférons avoir recours à une méthode très simple qui permet d'obtenir un produit exempt de matières étrangères : nous mettons en présence directement l'oxyde de bismuth anhydre ou hydraté et l'acide protocatéchique en solution aqueuse. Avec l'oxyde hydraté, la réaction a lieu rapidement dès la température ordinaire; avec l'oxyde anhydre, il faut un contact prolongé à la température d'ébullition de l'eau, et, dans ce dernier cas, le produit obtenu est légèrement altéré par suite d'un faible dégagement de gaz carbonique.

Le composé obtenu est une poudre cristalline jaune citron d'aspect semblable à l'acide bismuthogallique (3), qu'on lave à l'eau ou à l'alcool bouillant jusqu'à ce que les liquides de lavage ne donnent plus de coloration avec le chlorure ferrique, puis on sèche à l'étuve à $+110°$ ou dans le vide sulfurique.

Les chiffres fournis par l'analyse concordent avec la formule globale $C^7H^5O^5Bi$; trouvé : C, 21.91, 22.05 et 21.89; H, 0.96, 0.99 et 1.17; Bi, 55.74, 55.89 et 55.82; O (par diff.), 21.39, 21.37 et

(1) Ces recherches ont été communiquées à l'Académie des sciences, sous forme de note abrégée, le 25 mai 1903. Depuis cette époque, L. Claisen (de Kiel) a fait connaître des résultats analogues obtenus avec deux aldéhydes acétyléniques : l'aldéhyde propiolique et l'aldéhyde phénylpropiolique (*D. ch. G.*, t. 36, p. 3664).

(2) Richard, *Thèse de pharmacien supérieur.*

(3) Thibault, *Journ. de Ph. et de Ch.*, décembre 1901.

21.02 — calculé pour $C^7H^5O^5Bi$: C, 22.28; H, 1.29; Bi, 55.17; O (par diff.), 21.26.

Ce corps se présente au microscope sous forme de pyramides souvent accolées par la base et groupées en étoiles; il est insoluble dans l'eau, l'alcool, les dissolvants neutres et l'acide acétique froid. Il se dissout facilement dans les acides minéraux, l'acide acétique bouillant, les alcalis, les carbonates alcalins, et légèrement dans la solution aqueuse d'acide protocatéchique. En présence de l'eau, il rougit une feuille de papier de tournesol bleu; chauffé à + 110°, il ne perd rien de son poids; si on élève la température, il commence à se décomposer sans fondre vers + 250°. Sa densité à + 16° est 2.82.

Traité par le perchlorure de fer dilué, le liquide devient vert, puis passe au bleu, mais la réaction est lente à se faire.

Notre produit étant soluble dans les alcalis caustiques, nous avons cherché à isoler les composés susceptibles de se former.

Pour cela, nous avons dissous notre acide protocatéchique dans une lessive de soude bien exempte de carbonate, puis nous avons précipité par l'alcool à 95°. Nous avons ainsi obtenu un précipité cristallin qui, lavé à l'alcool jusqu'à cessation de réaction alcaline et séché dans le vide sulfurique, répond à la formule $C^7H^4O^5BiNa$.

L'analyse donne les chiffres suivants, trouvé : Bi, 52.31 et 52.99; Na, 5.57 et 5.96 — calculé pour $C^7H^4O^5BiNa$: Bi, 52.13; Na, 5.76.

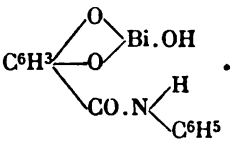
Nous avons pu obtenir de la même façon le composé potassique répondant à la formule $C^7H^4O^5BiK$.

Le composé ammoniacal s'obtient facilement en dissolvant l'acide bismuthoprotocatéchique dans une solution ammoniacale et abandonnant à l'évaporation dans le vide sulfurique ou au bain-marie. On obtient ainsi des aiguilles de formule $C^7H^4O^5Bi(AzH^4)$.

L'obtention de ces composés alcalins détermine le nombre des hydrogènes remplacés et leur place dans la molécule protocatéchique. Puisqu'en présence d'un excès d'alcali, nous n'avons pu fixer qu'un seul atome de métal alcalin, c'est que le bismuth occupe la place de deux hydrogènes, et ces deux hydrogènes appartiennent aux fonctions phénoliques, car s'il en était autrement les alcalis provoqueraient la séparation du bismuth à l'état d'oxyde et, de plus, le chlorure ferrique se colorerait *immédiatement* au contact de l'acide bismuthoprotocatéchique. Or, nous avons vu

que cette coloration ne se faisait que lentement et à mesure que le bismuth déplaçait le fer de sa combinaison; donc la formule de l'acide bismuthoprotocatéchique doit s'écrire .

Pour mieux démontrer la présence de la fonction carboxylique, nous avons cherché à préparer l'anilide de cet acide complexe, et, pour cela, nous avons fait agir directement l'aniline, à une température voisine de + 100°. A cette température, la combinaison n'a pas lieu, mais si on chauffe pendant plusieurs heures à la température d'ébullition de l'aniline, on obtient, après lavage à l'alcool, une poudre amorphe qui, séchée à + 110°, répond à la formule

 .

Les chiffres trouvés sont, en effet, les suivants : trouvé : C, 34.25 et 34.13; H, 2.44 et 2.25; Bi, 45.75 et 46.26; N, 2.65 et 2.91; O (par diff.), 14.91 et 14.45 — calculé pour $C^{13}H^{10}O^{4}BiN$ C, 34.51; H, 2.21; Bi, 46.01; N, 3.09; O (par diff.), 14.18.

C'est une poudre amorphe, gris brun, soluble dans les acides minéraux et les alcalis, insoluble dans les dissolvants neutres. Traitée par l'eau à l'ébullition, même pendant longtemps, elle ne donne pas le sel d'aniline correspondant; soumise à l'action de la chaleur, elle se décompose sans fondre vers + 190°. Sa densité à + 17° est 3.19.

Nous avons aussi cherché, sans y réussir, à préparer cet anilide en partant directement de l'anilide protocatéchique et de l'oxyde de bismuth hydraté.

En résumé, nous avons pu préparer un acide bismuthoprotocatéchique bien cristallisé, de formule $C^{7}H^{5}O^{5}Bi$, en traitant directement l'acide protocatéchique par notre oxyde de bismuth hydraté pur; nous avons obtenu aussi quelques-uns des dérivés de cet acide, ses sels de sodium, de potassium, d'ammonium et son anilide. L'obtention de ces composés nous a permis de déterminer la formule développée que l'on doit attribuer à ce composé.

(Travail fait au laboratoire de pharmacie chimique de l'École de pharmacie de Paris.)

N° 36. — Sur un isomère du bornéol, l'alcool campholénique et quelques dérivés campholéniques; par M. A. BÉHAL.

Alcool campholénique (β-campholénol) (1).

J'ai préparé l'alcool campholénique en partant du campholénate d'éthyle inactif et en utilisant la méthode de réduction de MM. Bouveault et Blanc (*C. R.*, t. **136**, p. 1676). L'opération a été conduite de la façon suivante :

On mélange dans un ballon le campholénate d'éthyle avec la moitié de son poids d'alcool absolu, on l'adapte à un bon réfrigérant à reflux et on y ajoute le sodium d'un seul coup. La réaction est très vive. Si, après l'attaque, il reste un peu de sodium, on ajoute par portions de 10 gr. de l'alcool absolu jusqu'à disparition du métal; à ce moment on ajoute par petites quantités 50 gr. d'eau et on chauffe à l'ébullition pendant un quart d'heure. On distille alors au bain de sel la majeure partie de l'alcool, puis on entraîne par un courant de vapeur d'eau aussi longtemps qu'il surnage de l'huile. On épuise le liquide distillé au moyen de l'éther et on sèche sur le sulfate de sodium. On distille l'éther et on rectifie le résidu à la pression ordinaire. Le produit est pur du premier coup. Le résidu alcalin de l'opération refroidi, additionné de glace et acidulé par l'acide chlorhydrique étendu fournit de l'acide campholénique inactif à l'état de pureté.

Pour me rendre compte du mécanisme de la réaction, j'ai opéré sur une même dose de campholénate d'éthyle en faisant croître la quantité de sodium. Je n'ai jamais pu obtenir un rendement supérieur à 50 0/0 du chiffre théorique. Voici les résultats de trois expériences :

Campholénate d'éthyle.	Sodium.	Alcool obtenu.
90	30	21
90	43	34
90	69	33

Répétées sur des doses doubles, les rendements ont été sensiblement les mêmes. Il faut pour 2 mol. d'hydrogène 42 gr. de sodium et le rendement théorique serait de 70 gr.

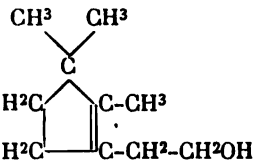
Il est bon de remarquer que le rendement de 50 0/0 a utilisé le double de la quantité de sodium nécessaire pour hydrogéner l'éther

(1) En adoptant la nomenclature que j'ai proposée [*Bull. Soc. chim.* (3) t. 27, p. 412].

campholénique et le transformer complètement en alcool. Il y a donc de l'hydrogène qui n'est pas utilisé dans la réaction.

Il me paraît résulter de ces faits qu'il est probable que le campholénate d'éthyle contracte une combinaison avec le produit de réduction et que la combinaison est irréductible. Je n'ai pas pu vérifier expérimentalement le fait. Ce ne doit pas, du reste, être le seul mécanisme de réduction, car MM. Bouveault et Blanc ont, dans certaines de leurs expériences, trouvé un rendement supérieur à 50 0/0.

L'alcool campholénique ainsi obtenu répond à la formule :



C'est un liquide d'odeur faiblement camphrée qui bout à 215-216° sous la pression ordinaire.

L'analyse a donné les chiffres suivants : substance, 0gr,4382; CO^2, 1gr,2505; H^2O, 0gr,4776 — d'où en centièmes : C, 77.82. H, 12.10 — pour $C^{10}H^{18}O$ il faut : C, 77.92; H, 11.68.

Sa densité à 0° est de 0,9231, à 20° elle est de 0,9096. Son indice de réfraction pour la raie D est à la température de 20° de 1,47101.

On trouve ainsi que la réfraction moléculaire est de 47,32, calculée pour la formule ci-dessus, elle est de 47,15.

Ether formique (méthanoate de β-campholényle)

$$C^9H^{15}\text{-}CH^2\text{-}O\text{-}COH,$$

On prend : anhydride acétique 20 gr., acide formique 12 gr., et on mélange à froid; il y a échauffement. Après refroidissement, on ajoute 15 gr. d'alcool campholénique. On agite, il y a dégagement de chaleur, on laisse en contact à froid une heure, on additionne d'eau et on décante. On lave au moyen d'une solution aqueuse de carbonate de sodium, on décante, on sèche sur le sulfate de sodium et on distille. Le produit passe à 215-216°. Il donne à l'analyse les chiffres suivants : substance, 0gr,4774; CO^2, 1gr,2682. H^2O, 0gr,4436 — d'où en centièmes : C, 72.17; H, 10.32 — la théorie pour $C^{11}H^{18}O^2$ demande : C, 72.52; H, 9.88.

Sa densité à 0° est de 0,9800, à 22° elle est de 0,9718. Son indice de réfraction à 20° pour la raie D, est de 1,45742. On trouve ainsi

experimentalement que la réfraction moléculaire est de 51,26; la théorie pour la formule adoptée est de 52,10.

Ether acétique (Ethanoate de β-campholényle)

C^9H^{15}-CH^2-O-CO-CH^3,

On le prépare simplement en distillant lentement un mélange d'alcool campholénique et d'anhydride acétique. Il bout à 228-229° sous la pression ordinaire.

L'analyse a donné les chiffres suivants : substance, 0gr,3363 ; CO^2, 0gr,9085; H^2O, 0gr,3271 — d'où en centièmes : C, 73 66 ; H, 10.80 — la théorie pour $C^{12}H^{20}O^2$ exige : C, 73.46; H, 10.20. Sa densité à 0° est de 0,9518, à 22° elle est de 0,9355. L'indice de réfraction pour la raie D est à 22° de 1,45562. La réfraction moléculaire trouvée est de 56,8, calculée pour la formule adoptée, elle est de 56,7.

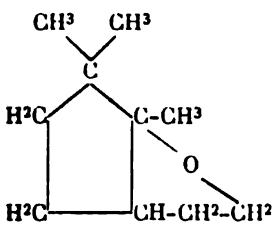
Ether butyrique (butanoate de β-campholényle)

C^9H^{15}-CH^2-O-CO-C^3H^7.

L'éther butyrique est préparé au moyen de l'anhydride, il bout à 252-254° sous la pression ordinaire.

L'analyse a donné les chiffres suivants : substance, 0gr,2320 ; CO^2, 0gr,6374; H^2O, 0gr, 2462 — d'où en centièmes : C, 74.93 ; H, 10.61 — pour $C^{14}H^{24}O^2$ il faut C, 75; H, 10.71. Sa densité à 0° est de 0,9660, à 20° elle de 0,9581.

Oxyde de campholényle (campholanoxyde 1.4)

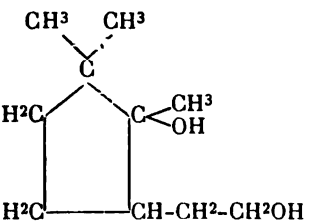


Si l'on chauffe pendant 12 heures en présence de pierre ponce 30 gr. d'alcool campholénique avec 250 gr. d'une solution d'acide sulfurique à 3 0/0 en volume, on observe que le point d'ébullition de l'alcool s'abaisse. Le liquide surnageant, décanté, séché sur le sulfate de sodium, est rectifié, et l'on recueille pour la détermination des constantes ce qui passe entre 181 et 183° et qui constitue

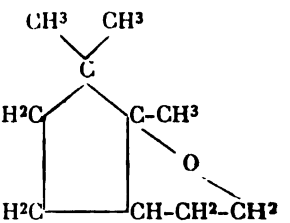
la majeure partie du liquide. Il reste de l'alcool campholénique que l'on peut transformer de nouveau par le mélange sulfurique.

Le corps ainsi obtenu donne à l'analyse les mêmes chiffres que l'alcool campholénique : substance, $0^{gr},2588$; CO^2, $0^{gr},7427$; H^2O, $0^{gr},2770$ — soit en centièmes : C, 78.26; H, 11.89 — pour $C^{10}H^{18}O$ il faut : C, 77.92; H, 11.68. Nous trouverons tout à l'heure l'explication du léger excès de carbone. La densité à 0° est de 0,9303, à 19° elle est de 0,9173. Son indice de réfraction pour la raie D à 19° est de 1,46071 ce qui donne pour la réfraction moléculaire 45,44, calculée pour la formule adoptée, elle est de 45,30.

Ce corps est un dérivé d'un hydrofurfurane, il ne donne plus d'éther avec les anhydrides d'acides. Il est vraisemblable que l'acide sulfurique a hydrolysé la fonction éthylénique en donnant d'abord un glycol γ qui, par perte d'eau, a fourni l'oxyde d'éthylène γ :



Dérivé d'hydrolyse.



Oxyde.

Cet oxyde traité par les acides chlohydrique, bromhydrique ou iodhydrique fournit un mélange de carbures d'où je n'ai pu isoler de produit à point d'ébullition fixe. L'acide iodhydrique donne en même temps des dérivés iodés. L'acide sulfurique à 50 0/0 le déshydrate également, mais la réaction est très complexe; j'espérais fermer la chaîne et réaliser la synthèse d'un terpène, mais je n'ai point réussi jusqu'ici. C'est cette formation de carbure qui explique le léger excès de carbone trouvé à l'analyse.

Hydrogénation de la campholénolactone inactive (campholanédiol 1.4).

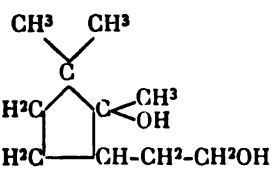
En hydrogénant, par la méthode de MM. Bouveault et Blanc, la campholénolactone inactive, j'ai réussi à obtenir, en petite quantité, un dérivé bien cristallisé. Voici comment on l'a préparé. Le produit d'hydrogénation par le sodium traité par une petite quantité d'eau a été chauffé à reflux, puis on a distillé pour chasser la majeure partie de l'alcool; la liqueur alcaline a été soumise à la

distillation dans un courant de vapeur d'eau qui a entraîné une très petite quantité de liquide huileux en même temps qu'un peu de campholanédiol. Le résidu alcalin a été épuisé, après refroidissement, par une assez grande quantité d'éther. L'éther a été décanté, séché sur le sulfate de sodium et distillé; le résidu est cristallisé; on l'a délayé dans l'éther de pétrole et essoré à la trompe. La partie solide a été mise à cristalliser dans deux fois son poids d'alcool à 95° d'où elle se dépose en beaux cristaux par le refroidissement. Le rendement est d'environ 10 0/0, la majeure partie de la lactone reste inaltérée, et on trouve en petite quantité un acide qui ne se lactonifie pas. Le corps ainsi obtenu fond à 145°.

Son analyse a donné les résultats suivants : 1° substance, $0^{gr},2351$; CO^2, $0^{gr},5994$; H^2O, $0^{gr},2575$ — d'où en centièmes : C, 69.53; H, 12.16; 2° substance, $0^{gr},3025$; CO^2, $0^{gr},7725$; H^2O, $0^{gr},3250$ — d'où en centièmes : C, 69.67; H, 11.94 — pour $C^{12}H^{20}O^2$: C, 69.76; H, 11.62.

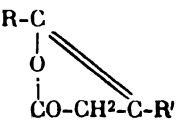
Ce corps est le glycol correspondant à l'oxyde d'éthylène provenant de l'alcool campholénique et dont nous avons supposé la formation dans l'action de l'acide sulfurique. En effet, soumis à l'ébullition avec de l'eau contenant 5 0/0 de son volume d'acide sulfurique, il fournit un produit identique à celui que donne l'alcool campholénique dans les mêmes conditions. Il bout en effet à 181-183°. Sa densité à 0° a été trouvée égale à 0,9304 et son odeur est la même.

Dès lors la formule de ce glycol est la suivante :



J'ai trouvé de plus que le corps que j'avais découvert en collaboration avec M. Blaise [*Bull. Soc. chim.*, (3), t. **15**, p. 25], que nous avons nommé cétocampholénolide, ainsi que l'éther éthylique de l'oxy-acide correspondant donnent après hydrogénation, dans les mêmes conditions, le même glycol fusible à 145°. Dès lors il n'y a point eu de transposition moléculaire dans le passage de la campholénolactone à l'acide dénommé acide cétocampholénique et cela permet d'en établir la constitution.

Nous avons trouvé, M. Blaise et moi, que l'hypazotide réagit sur l'acide campholénique pour donner un corps dénommé improprement acide nitrocampholénique, et nous avons démontré que ce n'était autre chose qu'une nitrocampholénolactone qui, sous l'influence des alcalis, donnait naissance à une lactone non saturée que l'on devait représenter par la formule ci-dessous :



Cette lactone s'ouvre sous l'influence des alcalis et donne un acide fondant à 126° que nous avons dénommé acide cétocampholénique. Cet acide se transforme en lactone à fonction éthylénique sous l'influence de la chaleur, mais ne donne ni oxime ni hydrazone (*loc. cit.*).

Tiemann (*D. ch. G.*, t. **30**, p. 404) a obtenu plus tard le même acide par l'action du brome, puis des alcalis, sur l'acide campholénique inactif, et l'a considéré comme ayant une formule oxydique en se basant sur les réactions négatives de l'hydroxylamine et de la phénylhydrazine.

J'ai depuis montré que le brome agit par substitution sur la campholénolactone en donnant un dérivé bromé, et que ce dernier par action des alcalis, fournit le même acide cétocampholénique.

Or, des faits que je viens d'exposer, on peut tirer les conclusions suivantes :

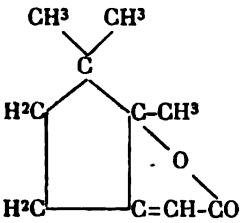
1° L'acide campholénique ou son éther ne passent point à l'état de composés saturés, ce qui montre que la liaison éthylénique n'est pas en $\alpha\beta$ mais bien en $\beta\gamma$;

2° L'hydrogénation de la campholénolactone se faisant, la liaison éthylénique doit être en $\alpha\beta$;

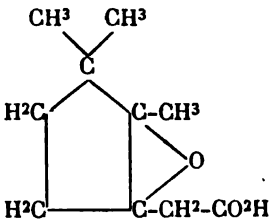
3° Le prétendu acide cétocampholénique étant saturé et ne donnant pas d'oxime, il est nécessaire d'admettre que pendant l'ouverture de la fonction lactone la chaine s'est saturée. Comme il n'y a pas eu de fonction cétone de créée il s'est formé une fonction oxyde d'éthylène comme l'a avancé Tiemann ;

4° La fonction alcool qui a créé une fonction lactone doit être sur un carbone tertiaire, sans quoi il y aurait eu formation d'une fonction cétone comme dans le groupe des acides lévuliques. Dès lors les formules de la didéhydro-campholénolactone et de l'acide

qui en dérive doivent être les suivantes :



Campholénolide-1.4
(ancienne didéhydrocampholénolactone).



Oxy-3.4-campholonoïque
(ancien acide cétocampholénique).

et le glycol obtenu par hydrogénation de ces deux corps est le campholanédiol 1.4.

A ma connaissance c'est la première fois qu'on réussit à transformer une lactone à fonction simple en glycol correspondant. Il est bon de mentionner que les lactones à fonction complexe comme dans la série des sucres s'hydrogènent, au contraire, avec facilité en donnant suivant les conditions de la réaction, comme l'a montré E. Fischer, soit l'aldéhyde-alcool, soit le glycol correspondant.

N° 37. — Action de la laccase sur le gaïacol ; par M. Gabriel BERTRAND.

J'ai signalé autrefois l'existence d'une relation étroite entre la constitution des composés organiques et leur oxydabilité sous l'influence de la laccase. D'une manière générale, les composés nettement oxydables sont ceux qui, appartenant à la série cyclique, possèdent au moins deux des groupements OH ou NH^2 dans leur noyau et dans lesquels ces groupements sont situés, les uns par rapport aux autres, soit en position ortho, soit surtout en position para (1).

Cette relation m'a permis, non seulement de caractériser la laccase, mais aussi de découvrir la tyrosinase, qui s'attaque à des composés d'une constitution différente. En outre, la même relation a déjà servi à prévoir, dans une certaine mesure, la constitution de plusieurs principes naturels, comme les aloïnes, le bolétol, etc., d'après la façon dont ils se comportent avec la laccase.

Après avoir déterminé la nature des corps susceptibles de subir

1) *Comptes rendus*, 1896, t. 122, p. 1132-1135 ; *Bull. Soc. chim.*, 1896, t. 15, p. 791-793.

l'action des ferments oxydants, il fallait étudier une nouvelle question, très importante au point de vue du rôle que ces ferments peuvent jouer dans l'organisme ; c'est la constitution chimique des produits engendrés au cours de l'oxydation.

Lorsqu'on opère avec l'hydroquinone, que j'avais prise tout d'abord à cause de la simplicité et de la netteté de la réaction, il y a départ des deux hydrogènes phénoliques et production de quinone (1).

Mais le phénomène est en général plus compliqué. Une proportion notable du carbone peut même être séparée à l'état d'acide carbonique : par exemple, dans le cas du pyrogallol. Ce corps donne, comme on sait, un produit cristallisé, la purpurogalline, dont la constitution n'a pu être établie d'une façon certaine.

Aussi n'est-il pas sans intérêt de revenir en détail sur quelques-unes des réactions oxydasiques dont, à l'origine, j'avais pu indiquer seulement le caractère général. Je rapporterai aujourd'hui les résultats que j'ai obtenus en étudiant l'action de la laccase sur le gaïacol.

En faisant réagir le suc de divers champignons sur une solution aqueuse de gaïacol, M. Bourquelot a vu le liquide se colorer en rouge orangé, puis laisser déposer un précipité rouge (2). Mais, comme je l'ai démontré, le suc du champignon renferme à la fois de la laccase et de la tyrosinase ; on ne peut savoir, *a priori*, laquelle de ces deux oxydases intervient dans la transformation du gaïacol, ce corps étant, comme on sait, l'éther monométhylique de la pyrocatéchine : $C^6H^4.OH.OCH^3$. Il est même permis de se demander, d'après la richesse des champignons en diastases de toutes sortes, s'il n'y a pas là autre chose qu'une simple action oxydasique, s'il n'y a pas en même temps une transformation accessoire.

Je me suis assuré, à l'aide de laccase type, provenant du latex de l'arbre à laque, que c'est uniquement à cette oxydase qu'on doit rapporter la transformation du gaïacol par le suc des champignons. Le gaïacol devient, par suite, un véritable réactif de la laccase.

Ce point acquis, j'ai préparé une certaine quantité du produit d'oxydation pour en déterminer les propriétés et la constitution chimique.

(1) En fait, celle-ci se combine molécule à molécule avec une partie de l'hydroquinone non encore oxydée et en voit apparaître dans le liquide de beaux cristaux mordorés de quinhydrone.

(2) *Comptes rendus*, 1896, t. 123, p. 315-317.

50 gr. de gaïacol pur cristallisé ont été dissous dans 4 à 5 litres d'eau distillée tiède ; on a ajouté 5 gr. du ferment de l'arbre à laque et fait passer un courant d'air. Après quatre jours, l'oxydation était pratiquement terminée.

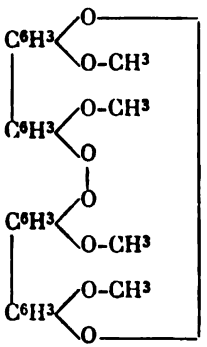
Le précipité a été recueilli, lavé à fond à l'eau distillée et séché dans le vide. Il pesait 42 gr.

C'est une poudre formée de cristaux excessivement fins, — aiguilles diversement groupées ou globulites, suivant les circonstances, — de couleur rouge pourpre foncé, avec un léger reflet vert métallique. Elle est insoluble dans l'eau, faiblement soluble dans l'éther, un peu plus dans l'alcool, davantage encore dans le benzène. Ses meilleurs dissolvants sont le chloroforme et l'acide acétique. Toutes ces solutions ont la même couleur rouge acajou. Si on ajoute de l'eau à la solution acétique concentrée, la substance dissoute se précipite en flocons denses, violet pourpre, qui, une fois séchés, fondent au bloc Maquenne entre + 135 et 140°.

D'après sa composition et ses propriétés, le produit qui résulte de l'action de la laccase sur le gaïacol est formé par l'union de quatre molécules de gaïacol ayant perdu chacune deux atomes d'hydrogène.

$$4\,C^6H^4\text{-}OH\text{-}OCH^3 + O^2 = (C^6H^3\text{-}O\text{-}OCH^3)^4 + 2\,H^2O.$$

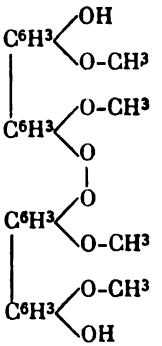
C'est une tétragaïacoquinone, dont la constitution est représentée par la formule suivante :



La tétragaïacoquinone se dissout dans la potasse et la soude diluées en donnant des solutions rouge brun, virant bientôt au vert intense, puis, lentement, au jaune sale. Avec l'ammoniaque, la dissolution est moins facile et la coloration primitive persiste.

Traitée par la poudre de zinc, en solution acétique, elle est réduite, dès la température ordinaire, avec une extrême facilité.

La solution se décolore presque complètement et, si on filtre et qu'on reçoive le liquide dans l'eau, il se précipite des flocons blancs de tétragaïacohydroquinone :



dont le point de fusion est compris entre + 115 et + 120°.

La tétragaïacohydroquinone se colore peu à peu en rose au contact de l'air, par retour au corps précédent. Cette réoxydation devient extrêmement rapide en présence des solutions alcalines.

Les formules ci-dessus ont été établies par l'analyse élémentaire et la détermination du point de congélation des solutions acétiques.

Les analyses ont donné les chiffres suivants :

		Calculé.	Trouvé.	
Tétragayacoquinone	C.....	68.85 %	68.70 %	68.66
$C^{28}H^{24}O^{8}$.	H.....	4.91	5.16	5.19
Tétragayacohydroquinone	C.....	68.57	68.48	68.64
$C^{28}H^{26}O^{8}$.	H.....	5.36	5.49	5.40

Quant aux déterminations cryoscopiques, on les a faites par comparaison, en se servant de composés voisins : le gaïacol et l'hydroquinone. L'acide acétique pur s'hydrate à l'air avec une grande facilité et les chiffres calculés avec la constante 39 sont, à cause de cela, toujours un peu forts. Ici, comme il ressort des résultats fournis par le gaïacol et l'hydroquinone, l'excès a été d'environ 10 0/0.

	Formules.	P. m. calculé.	P. m. trouvé.
Gayacol.....	$C^{7}H^{8}O^{2}$	124	128
Hydroquinone.....	$C^{6}H^{6}O^{2}$	110	119
Tétragayacoquinone.	$C^{28}H^{24}O^{8}$	488	527
Tétragayacohydroquinone....	$C^{28}H^{26}O^{8}$	490	542

Pour mettre en évidence l'existence des deux fonctions phénoli-

ques de la tétragaïacohydroquinone, 5 gr. de cette substance ont été dissous dans 10 fois leur poids d'anhydride acétique et, après addition d'un petit fragment de chlorure de zinc fondu, on a chauffé légèrement. La réaction, d'abord très vive, s'est calmée peu à peu. On a porté quelques minutes à l'ébullition tranquille, puis, après refroidissement, le liquide a été jeté dans un excès d'eau. Le précipité, résineux au début, est devenu dur après quelque temps. On l'a dissous à chaud dans 50 cc. d'alcool à 95 centièmes. En refroidissant, le dérivé acétique s'est déposé en grains sphériques, de couleur jaune, fondant à + 155-160°. On en a recueilli ainsi 2gr,75. L'analyse montre que c'est un dérivé diacétylé :

		Calculé.	Trouvé.
$C^{28}H^{24}O^{8}(C^{2}H^{3}O)^{2}$	C.....	66.89	66.74
	H.....	5.22	5.19

L'existence des deux oxhydriles phénoliques a d'ailleurs été confirmée par l'action de l'iodure de méthyle.

On a dissous 5 gr. de tétragaïacohydroquinone dans 20 cc. d'alcool absolu, ajouté 0gr,5 de sodium, préalablement dissous dans 10 à 15 cc. du même alcool, et chauffé le tout, en tube scellé, à + 100°, avec 5 gr. d'iodure de méthyle.

Après deux heures et demie, en agitant de temps en temps, la réaction paraissait terminée.

Le contenu du tube a été évaporé au bain-marie pour chasser l'excès d'iodure de méthyle, puis l'extrait sirupeux a été dilué dans un peu d'alcool et traité par l'eau ammoniacale, afin de dissoudre l'iodure de sodium et les traces de la substance primitive qui auraient pu échapper à la méthylation.

Le résidu solide, pulvérulent, pesait après dessiccation 5gr,25, soit presque exactement le chiffre théorique : 5gr,28. On l'a purifié en le redissolvant à chaud dans l'alcool à 95 centièmes, filtrant la solution concentrée et précipitant par l'eau froide. Le produit ainsi obtenu a la couleur du sulfure de manganèse. Il fond facilement, vers + 80°, en un liquide limpide, prenant l'aspect d'une résine par refroidissement. Chauffé à nouveau avec l'iodure de méthyle et l'alcoolate de sodium, il ne subit aucune transformation : on le récupère sans changement de poids. L'analyse élémentaire montre que c'est bien la diméthyltétragaïacohydroquinone

		Calculé.	Trouvé.
$C^{28}H^{24}O^{8}(CH^{3})^{2}$	C.....	69.49	69.30
	H.....	5.79	5.83

D'après ces expériences et celles que j'ai publiées antérieurement, la laccase est donc susceptible de provoquer soit uniquement l'oxydation, soit à la fois l'oxydation et la condensation des corps sur lesquels elle exerce son activité. Le second cas s'est présenté aujourd'hui avec un corps dont la molécule renferme un seul oxydrite phénolique et la condensation a eu pour résultat de fournir, précisément comme dans le cas plus simple de l'hydroquinone, un dérivé à fonction quinonique.

On verra plus tard l'intérêt qui s'attache à cette remarque quand il s'agira d'interpréter le processus des actions oxydantes de l'organisme.

N° 38. — Influences activantes ou paralysantes agissant sur le manganèse envisagé comme porteur d'oxygène; par M. A. TRILLAT.

La présence de certains métaux tels que le fer, le manganèse, le cuivre, etc., dans les produits d'origine végétale ou animale a été établie, comme on le sait, par un très grand nombre de travaux, et l'étude du rôle de ces métaux a pris une grande importance, surtout depuis le moment où l'on a commencé à envisager certains d'entre eux comme convoyeurs d'oxygène, doués de propriétés qui les ont fait parfois désigner sous le nom de métaux ferments. Il devient dès lors intéressant de se rendre compte si l'action oxydante de ces métaux est soumise à certaines influences qui peuvent la favoriser ou la paralyser. Les métaux envisagés comme porteurs d'oxygène demandent-ils, pour réaliser leur effet maximum dans un milieu donné, à être placés dans des conditions spéciales sans lesquelles ils restent inactifs? C'est l'étude de quelques-unes de ces conditions que je vais exposer.

J'ai choisi comme exemple le manganèse si abondamment répandu dans le règne végétal et dont le rôle physiologique a été étudié et établi par M. Gabriel Bertrand.

Comme milieu d'oxydation, je me suis adressé à une solution d'acide gallique qui se prête bien à l'action des sels de manganèse. Pour mieux interpréter les résultats, j'ai opéré sur des solutions très étendues se rapprochant par conséquent, sous ce rapport, des milieux physiologiques.

La méthode a consisté à mesurer directement les volumes d'oxygène absorbés en fonction du temps au moyen d'un appareil composé de plusieurs ballons de verre de 175 cc. de capacité, disposés en série et plongés dans un récipient plein d'eau. A

moyen de tubes coudés, de faibles diamètres, exactement calibrés et gradués, ils étaient reliés à des récipients contenant de l'eau ou du mercure et dont l'ascension permettait d'évaluer le volume d'oxygène absorbé en un temps donné, toutes corrections faites. L'appareil était construit de telle sorte que les perturbations apportées par la température, la dilatation du verre, etc., étaient identiques pour chaque série d'essais.

Cette méthode, si simple en apparence, demande pour la réussite des essais une attention toute particulière. Je me suis d'abord rendu compte que la nature du verre exerçait une influence considérable sur la marche de l'oxydation des solutions d'acide gallique et en général des solutions aqueuses étendues des dérivés à fonctions phénoliques tels que résorcine, pyrogallol, tanin, etc. Ces solutions brunissent et s'oxydent sous l'influence d'un passage d'air pur lorsqu'elles sont placées dans certains flacons, tandis qu'on n'observe aucune transformation dans d'autres. Cela tient évidemment à la nature alcaline du verre qui modifie la neutralité du milieu (1). Le choix du verre a donc une importance capitale.

Une deuxième condition de réussite réside dans la pureté des réactifs employés et notamment dans celle de l'eau distillée. La moindre trace de produits étrangers, surtout celle d'oxyde métallique, amène des perturbations sensibles dans les expériences. Je signalerai spécialement que l'eau distillée obtenue par des appareils en cuivre ou même ayant simplement touché le cuivre, en contient presque toujours des traces appréciables au réactif de la formaldoxime.

Enfin, une troisième condition de réussite consiste à faire bouillir les solutions avant de s'en servir afin de chasser l'air et de chauffer tous les ballons à une température de 125°; cette dernière précaution est indispensable sans que l'on puisse cependant en donner l'explication exacte.

On reconnaît que l'appareil est en état de fonctionner lorsque la marche de l'oxydation s'effectue dans le même temps et avec la même intensité dans tous les ballons. Dans chaque expérience, une partie des ballons servait de contrôle ou de comparaison. Au moyen de cet appareil, j'ai expérimenté :

1° L'action des sels de manganèse;

2° L'action des sels de manganèse en présence d'une trace d'alcali;

1 M. Lindet a également remarqué l'influence de la nature du verre sur la vitesse d'inversion du sucre (*Bull.*, 1903, t. 29, p. 1107).

3° Les influences exercées sur la marche de l'oxydation par la présence de certaines substances.

I. *Sels de manganèse.* — On mettait 50 cc. d'une solution étendue d'acide gallique dans les ballons, on ajoutait le sel de manganèse dissous et, après agitation, on abandonnait l'appareil dans un local dont la température ne variait pas. En opérant sur des solutions d'acide gallique de 1/1000 à 1/20000 avec des doses de sel de manganèse également variables, les volumes d'oxygène absorbés après 24 heures ne dépassaient pas 2/10 à 3/10 de centimètre cube. Ces résultats sont dans le même sens que ceux obtenus par M. G. Bertrand (1), lequel en opérant sur une solution d'hydroquinone dans des conditions encore plus favorables, n'a constaté qu'une faible absorption d'oxygène.

La présence d'une petite quantité d'acide libre (acides sulfurique, chlorhydrique, oxalique et acétique) n'a pas favorisé l'absorption de l'oxygène.

II. *Influence d'un alcali.* — On sait que certains sels de manganèse en présence d'un alcali se transforment à l'air en bioxyde. Cette transformation a déjà lieu à des doses très faibles des deux réactifs, comme l'indique le tableau suivant.

L'alcali lui-même agissant séparément comme agent d'oxydation sur la solution d'acide gallique, il a fallu évidemment tenir compte de cette action séparée. A cet effet, on a établi, par des essais comparatifs et simultanés, quelle était la part qui revenait à l'action oxydante de l'alcali. Dans ces essais, on mettait d'abord dans les ballons l'acide gallique en solution, puis le sel de manganèse, enfin l'alcali.

TABLEAU I.

Volumes d'oxygène exprimés en dixièmes de centimètre cube absorbés par une solution d'acide gallique en présence de la soude seule ou de la soude et du chlorure de manganèse.

Doses employées : Acide gallique 50 cc. au 1/1000; chlorure de manganèse 0gr,01; soude 0gr,01.

Observations faites après :	NaOH.	NaOH — $MnCl^2$ — $4H^2O$	$MnCl^2$ — $4H^2O$
30 minutes.....	15	35	0
1 heure.....	25	42	3
2 —	22	48	3
4 —	33	50	4
6 —	35	50	4
12 —	40	50	4

(1) Annales [illegible], t. 22, 18[illegible]

En faisant varier la nature de l'alcali (soude, potasse), celle du sel de manganèse (chlorure, sulfate, acétate), celle du corps à oxyder (hydroquinone, pyrogallol, tanin), on a trouvé :

1° Que l'accélération de l'oxydation est proportionnelle aux doses d'alcali ;

2° Que, pour une même dose d'alcali, l'augmentation du poids du manganèse devient nettement paralysante à partir d'une certaine limite, après avoir été activante;

3° Que des doses infinitésimales de sels de manganèse deviennent actives en présence de traces d'alcali.

Les tableaux suivants confirment ces conclusions :

TABLEAU II.

Volumes d'oxygène exprimés en dixièmes de centimètre cube, absorbés par une solution d'acide gallique en faisant varier les doses d'alcali.

Doses employées : Acide gallique 50 cc. au 1/500; chlorure de manganèse 0gr,01; température 21°,5.

	NaOH.			
Observations faites après :	1/100.	1/1000.	1/10000.	1/25000.
1 heure.....	85	60	30	15
2 —	95	75	45	25
3 —	95	90	55	35

TABLEAU III.

Volumes d'oxygène absorbés en faisant varier la dose de sel de manganèse par rapport à la même dose de soude.

Doses employées : Acide gallique 50 cc. au 1/500; soude pure 0,02; température 17°.

	Chlorure de manganèse.			
Observations faites après :	1/100.	1/1000.	1/10000.	1/25000.
30 minutes.....	0	0	15	25
1 heure.....	0	1	20	30
2 —	0	15	25	35
3 —	0	15	35	35
4 —	0	20	35	35

En réalité, les résultats consignés dans ces deux tableaux n'ont rien qui doive étonner; l'augmentation de la soude active l'oxydation tandis que l'acide chlorhydrique libre formé venant à saturer cet alcali, il est naturel qu'il y ait eu ralentissement de l'oxydation. Mais la marche de cette accélération était intéressante à exposer.

III. *Influences agissant sur la marche de l'oxydation.* — L'introduction dans les ballons de substances inertes, telles que le verre pilé, la porcelaine, le quartz, les métaux en poudre ou à l'état colloïdal, apportent une perturbation considérable consistant en des irrégularités notables dans la marche de l'oxydation en présence du manganèse, lorsqu'on la compare avec des essais témoins. Cette constatation n'est pas sans importance car elle démontre que ces substances inertes peuvent jouer un rôle modificateur dans ces phénomènes d'oxydation, d'une manière analogue, dans un autre ordre d'idées, à ce qui se passe pour le dégagement de l'acide carbonique de ses solutions aqueuses saturées.

Les substances chimiques susceptibles d'agir sur l'un des réactifs en présence, sur la soude par exemple, se comportent en apparence comme paralysants; c'est une simple saturation et le ralentissement de l'oxydation n'est intéressant que parce qu'il peut être constaté à des doses excessivement faibles de réactifs. Tel est le cas pour l'acide arsénique. En voici la démonstration :

TABLEAU IV.

Tableau indiquant l'influence paralysante de l'acide arsénique. (Volumes exprimés en dixièmes de centimètre cube.)

Doses employées : Acide gallique 50 cc. au 1/1000; chlorure de manganèse 0,02; soude pure 0,02.

		Acide arsénique.		
Observations faites après :	Témoin.	0gr,01.	0gr,001.	0gr,0001.
30 minutes.....	30	7	25	28
1 heure.....	42	7	25	30
2 —	45	15	30	30
4 —	45	20	30	32
6 —	48	20	30	35

Le bichlorure de mercure, l'acide cyanhydrique, l'hydrogène sulfuré, le formol et d'autres substances, ont une action analogue sur la marche de l'oxydation, après avoir souvent provoqué au début une excitation très nette.

Ces phénomènes de ralentissement dans la marche de l'oxydation peuvent être expliqués par des changements dans l'état de neutralisation du milieu provenant, comme sembleraient l'indiquer des essais en cours, non seulement d'une saturation partielle de l'alcali mais encore d'un entraînement mécanique des substances sous l'influence de la formation d'un précipité affectant la forme d'un coagulum à peine visible.

Cela explique pourquoi on n'observe pas toujours une proportionnalité entre la dose du saturant et le ralentissement de l'oxydation. C'est surtout le cas lorsqu'on ajoute une substance susceptible de donner un précipité insoluble avec l'un des réactifs.

Il se dégage de ces expériences que le manganèse, envisagé comme porteur d'oxygène, demande pour devenir actif, en se plaçant dans les conditions dans lequelles j'ai opéré, que le milieu à oxyder contienne un alcali ou un sel alcalino-terreux. C'est bien ce qui a lieu aussi dans la nature où l'on trouve toujours le manganèse associé à un alcali. Pour la même quantité d'alcali, les doses croissantes de manganèse agissent comme paralysants; enfin, comme dans le cas de certains phénomènes biologiques, la marche de la réaction peut être entravée par la présence de traces de substances qui changent l'état de neutralité du milieu.

N° 39. — Production et distribution de quelques substances organiques chez le mandarinier; par **MM. Eug. CHARABOT et G. LALOUE.**

Dans une précédente note (1) nous avons signalé l'intérêt que présente l'étude de la distribution des substances organiques chez les plantes, à divers stades du développement de celles-ci. Nous avons fait connaître en même temps les premiers résultats que nous avons obtenus dans cette voie en opérant sur le géranium. Depuis, nous avons examiné un ensemble de cas susceptibles de conduire à des conclusions offrant un certain caractère de généralité. Et c'est précisément l'un de ces cas que nous allons envisager en étudiant la distribution et la circulation de quelques substances organiques dans le mandarinier (*Citrus madurensis*).

L'un de nous (2) a observé que l'essence extraite des rameaux de mandarinier renferme des proportions notables de méthylanthranilate de méthyle

$$C^6H^4\begin{cases}COOCH^3\ (1)\\NH\text{-}CH^3\ (2)\end{cases}.$$

Les proportions trouvées dans l'échantillon examiné s'élevaient à 50 0/0 environ. Il est probable que la distillation, effectué en Italie, n'avait pas été poussée assez loin, car, ainsi que nous allons le montrer, l'essence extraite des tiges et feuilles de mandarinier

(1) E. CHARABOT et G. LALOUE, *Bull. Soc. chim.* (3), t. **29**, p. 838.
(2) E. CHARABOT, *ibid.*, t. **27**, p. 1117.

renferme, en réalité, une proportion plus notable encore d'méthylanthranilate de méthyle. Nous étudierons dans ce qui va suivre la répartition de cette substance et de quelques autres entre les feuilles et les tiges de mandarinier.

Développement des feuilles et des tiges. Eau et matière sèche.

Le dosage de l'eau et de la matière sèche a été effectué : d'une part sur de jeunes pousses recueillies en juin 1903, 3 mois après la coupe des rameaux vieux; d'autre part sur des rameaux vieux qui avaient été prélevés en mars 1903.

Voici les résultats qui ont été obtenus :

1er STADE : *Jeunes pousses* (prélevées en juin 1903). — 200 gr de jeunes pousses renfermaient 450 feuilles pesant 130 gr. et 70 gr de tiges, d'où :

	gr
Poids de tige correspondant à une feuille....	0,2889
Poids d'une feuille.....	0,1556

Du poids des divers organes secs, on déduit les proportions d'eau qu'ils renferment :

	Poids frais.	Matière sèche.	Eau.
Feuilles.....	130gr	29gr	101gr
Tiges.....	70	17	53
Rameaux entiers.....	200	46	154

soit en centièmes :

	Matière sèche.	Eau.
Feuilles.....	22.3 %	77.7 %
Tiges.....	24.3	75.7
Rameaux entiers.....	23.0	77.0

On voit que, au premier stade de la végétation, les tiges sont moins riches en eau que les feuilles.

2e STADE : *Rameaux vieux* (prélevés en mars 1903). — 100 gr. de rameaux vieux renferment 112 feuilles pesant 45 gr. et 55 gr de tiges, soit :

	gr
Poids d'une feuille.....	0,4000
Poids de tige correspondant à une feuille....	0,4889

Ces nombres, comparés à ceux relatifs au premier stade de la végétation, indiquent dans quelle proportion a eu lieu l'accroissement de la feuille et de la tige. Ils montrent que ce dernier organe subit un accroissement plus sensible que la feuille.

En ce qui concerne l'eau et la matière sèche, on a trouvé les nombres ci-dessous :

	Poids frais.	Matière sèche.	Eau.
		gr	gr
Feuilles.....	45gr	19,8	25,2
Tiges.....	55	31,35	23,65
Rameaux entiers.....	100	51,15	48,85

soit en centièmes :

	Matière sèche.	Eau.
Feuilles.....	44.0 %	56.0 %
Tiges.....	57.0	43.0
Rameaux entiers.....	51.1	48.9

Au second stade de la végétation, les feuilles sont notablement plus riches en eau que les tiges.

Acidité volatile.

L'étude de l'acidité volatile présente, en dehors de l'intérêt relatif aux phénomènes d'éthérification *in vivo*, celui de fournir des indications précieuses relativement à la genèse des acides dans les végétaux. En effet, les acides les plus volatils sont ceux dont le poids moléculaire est le moins élevé et, par conséquent, si les acides se forment, ainsi que l'admettent quelques auteurs, par oxydation de certaines substances organiques comme conséquence de l'acte respiratoire, les acides volatils étant les produits d'une oxydation plus avancée que les acides à poids moléculaire élevé devront être plus abondants dans les organes doués d'une puissante énergie respiratoire; au contraire, si l'hypothèse de MM. Berthelot et André, consistant à admettre que les acides sont des produits de réduction incomplète de l'acide carbonique, est exacte, les premiers termes de la réduction, c'est-à-dire les acides à poids moléculaires faibles, autrement dit les acides volatils, devront abonder notamment là où s'exerce l'assimilation chlorophylléenne. Si les deux processus concourent à la formation des acides, l'étude de l'acidité volatile dans les divers organes et aux divers stades de la vie végétale, sera susceptible de fournir des renseignements sur leur importance relative. Il conviendra, toutefois, de ne pas oublier de tenir compte des échanges de substances qui s'opèrent entre les divers organes.

Nous donnerons ci-dessous les résultats du dosage de l'acidité volatile dans la feuille et dans la tige du mandarinier au premier

et au second stade de la végétation, résultats obtenus en faisant la moyenne des nombres fournis par plusieurs déterminations.

	1re stade. *Jeunes pousses* (juin 1903). Acidité volatile en cc. d'acide 1/50 normal p. 100 de matière			2e stade. *Rameaux vieux* (mars 1903). Acidité volatile en cc. d'acide 1/50 normal p. 100 de matière	
	fraîche.	sèche.		fraîche.	sèche.
Feuilles.....	18,1	81,2		16,4	37,3
Tiges.....	6,25	25,7	Ecorce.....	10,4	18,2
			Bois dépouillé de l'écorce.	5,9	10,2

Il ressort de ce tableau que *l'acidité volatile va en diminuant sensiblement depuis la tige jusqu'au bois. Dans un même organe elle est plus notable lorsque celui-ci est jeune que lorsque son développement est plus avancé.*

La première conclusion est analogue à celle à laquelle a conduit notre étude sur le géranium.

Déduisons des nombres ci-dessus l'acidité volatile d'une feuille jeune et celle d'une feuille vieille :

Acidité volatile d'une feuille	
jeune.	vieille.
0cc,052	0cc,066

Donc, *en valeur absolue, la quantité d'acide volatil est plus élevée chez une feuille vieille que chez la feuille jeune.*

Méthylanthranilate de méthyle, composés terpéniques.

Pour étudier la distribution de l'huile essentielle et, en particulier du méthylanthranilate de méthyle chez le mandarinier nous avons opéré plusieurs coupes dans les conditions qui vont être indiquées :

1er STADE : *Jeunes pousses.* — Une première essence a été extraite en juillet 1902 par distillation de jeunes pousses (feuilles et branches réunies). L'huile essentielle a été séparée par simple décantation et nous avons négligé, dans cette expérience, d'extraire la portion qui reste en dissolution dans l'eau de distillation.

10 kilogr. de jeunes pousses ont fourni 15 gr. d'essence, soit un rendement de 0,15 0/0.

En juin 1903, nous avons distillé $42^{kg},6$ de jeunes pousses en ayant soin d'opérer séparément sur les feuilles et sur les tiges préalablement broyées, et d'extraire les essences qui restent dans les eaux de distillation. Nous avons fait pour cela 3 épuisements au moyen de l'éther de pétrole. Les résultats obtenus se trouvent consignés dans le tableau ci-dessous :

	Poids de jeunes pousses : $42^{kg},6$ (1).	
	Feuilles : $31^{kg},2$.	Tiges : $10^{kg},7$.
	gr	gr
Essence obtenue par décantation....	120,0	19,45
Essence extraite des eaux.....	42,9	11,20
Essence totale.....	**162,9**	**30,65**

Avec les feuilles nous avons dû recueillir 30 litres d'eau et avec les tiges 20 litres.

	Jeunes pousses.						
	Juillet 1902.	Juin 1903.					
	Tiges et feuilles.	Feuilles.			Tiges.		
	Essence obtenue par décantation.	Essence obtenue par décantation.	Essence extraite des eaux.	Essence totale.	Essence obtenue par décantation.	Essence extraite des eaux.	Essence totale.
Densité à 20°.....	1,052	1,0719	1,0946	1,0778	1,0503	1,1021	1,0693
Pouv. rot. ($l = 100^{mm}$).	+ 2° 10′	+ 2° 44′	+ 0° 56′	+ 2° 09′	+ 3° 08	+ 0° 26′	+ 2° 08′
Coefficient de saponification (1).	249,7	284,2	307,2	290,2	260,1	302,1	275,4

(1) Le coefficient de saponification a été déterminé en prolongeant pendant 1 h. 1/2 l'ébullition avec la potasse alcoolique.

Déduisons maintenant des données relatées plus haut, les proportions d'huile essentielle contenues dans les feuilles et dans les tiges au premier stade de la végétation. Nous indiquerons, en même temps que le nombre qui correspond à l'essence totale (c'est-à-dire à l'ensemble des essences extraites par décantation et par

(1) Il y a eu, pendant la séparation des feuilles et des tiges, une perte de $0^{kg},7$ d'eau par évaporation.

épuisement des eaux), le nombre qui correspond uniquement à l'essence retirée par décantation.

Dans un certain nombre d'opérations nous avons, en effet, négligé d'extraire l'essence des eaux; il sera, dans ce cas, nécessaire de raisonner sur les résultats moins rigoureux, mais comparatifs, obtenus en tenant compte exclusivement de la proportion d'essence restée insoluble dans l'eau.

Proportion d'huile essentielle extraite en juin 1903 de 100 p. de :

feuilles jeunes				tiges jeunes				rameaux entiers			
fraiches		sèches		fraiches		sèches		frais		secs	
par décantation.	essence totale.	par décantation.	essence totale.	par décantation.	essence totale.	par décantation.	essence totale.	par décantation.	essence totale.	par décantation.	essence totale.
0,3791	0,5146	1,700	2,308	0,1776	0,28	0,731	1,152	0,3273	0,4543	1,423	1,975

Il résulte de l'examen de ce tableau que *les feuilles jeunes sont deux fois plus riches en huile essentielle que les tiges.*

Calculons la quantité d'huile essentielle contenue dans une feuille jeune qui pèse 0gr,2889 et dans le poids correspondant de tige. Pour cela nous prendrons comme poids de tige correspondant à une feuille celui qui est fourni par les nombres relatifs au lot de rameaux soumis à la distillation, soit 0gr,1023.

Ce calcul est très rationnel et ses résultats sont très instructifs. la feuille est en effet l'organe assimilateur par excellence et la tige l'organe de la distribution; il sera donc du plus haut intérêt de connaître la quantité de matière contenue dans la portion de tige qui est en quelque sorte alimentée par une feuille.

	Poids d'essence contenu dans	
	une feuille.	le poids de tige correspondant à une feuille.
	mgr	mgr
Essence extraite par décantation..	1,095	0,182
Essence totale..... ...	1,487	0,286

En valeur absolue, la feuille renferme environ 5 fois plus d'essence que la tige, au premier stade de la végétation.

Étudions maintenant, en particulier, la distribution du méthylanthranilate de méthyle et des composés terpéniques (nous compterons comme composés terpéniques les constituants de l'huile essentielle autres que le méthylanthranilate de méthyle).

Le dosage du méthylanthranilate de méthyle a été effectué à l'aide de la méthode proposée par MM. Hesse et Zeitschel (1).

Nous avons toujours effectué au moins deux analyses avec le même produit, de façon à avoir des résultats rigoureusement contrôlés. Nous donnons ci-dessous les nombres correspondants à chacune des essences :

	Méthylanthranilate de méthyle.	Composés terpéniques.
Essence extraite en juillet 1902 de *jeunes rameaux* (par décantation).....	75.5 %	24.5 %
Essences extraites en juin 1903 de *feuilles jeunes* :		
Essence obtenue par décantation.....	78.2	21.8
— extraite des eaux.....	90.9	9.1
— totale.....	81.5	18.5
Essences extraites en juin 1903 de *tiges jeunes* exemptes de feuilles :		
Essence obtenue par décantation.....	77.2	22:8
— extraite des eaux.....	91.5	8.5
— totale.....	82.1	17.9
Essence contenue en juin 1903 dans les *jeunes rameaux* entiers :		
Essence obtenue par décantation.....	78.0	22.0
— extraite des eaux.....	91.1	8.9
— totale.....	81.7	18.3

Au début de la végétation, les essences de feuilles et de tiges ont donc des compositions analogues.

Rapportons ces nombres à 100 parties de matière fraîche, à 100 parties de matière sèche et à l'unité d'organe.

	Méthylanthranilate de méthyle.	Composés terpéniques.
Juillet 1902. Jeunes rameaux, produit recueilli par décantation, p. 100 de matière fraîche ...	0,113	0,037

(1) Hesse et Zeitschel, *D, ch. G.*, t. 35, p. 2354.

		Méthylanthranilate de méthyle.	Composés terpéniques.
Juin 1903. Feuilles jeunes :			
P. 100 de matière fraîche.	Par décantation.....	0,2965	0,0826
	Au total.....	**0,4194**	**0,0952**
P. 100 de matière sèche.	Par décantation.....	1,330	0,370
	Au total.....	**1,881**	**0,427**
Par feuille.....	Par décantation.....	0mgr,856	0mgr,239
	Au total.....	**1,212**	**0,275**
Juin 1903. Tiges jeunes :			
P. 100 de matière fraîche.	Par décantation.....	0,137	0,040
	Au total.....	**0,230**	**0,050**
P. 100 de matière sèche.	Par décantation.....	0,564	0,165
	Au total.....	**0,946**	**0,205**
Pour le poids de tige correspt à une feuille.	Par décantation.....	0mgr,140	0mgr,041
	Au total.....	**0,235**	**0,051**
Juin 1903. Rameaux entiers (jeunes) :			
P. 100 de matière fraîche.	Par décantation.....	0,255	0,072
	Au total.....	**0,371**	**0,083**
P. 100 de matière sèche.	Par décantation.....	1,109	0,313
	Au total.....	**1,657**	**0,361**

Comparant, au premier stade de la végétation, les feuilles aux tiges, nous voyons que celles-ci sont sensiblement moins riches en méthylanthranilate de méthyle et en composés terpéniques. En valeur absolue, chaque feuille contient environ 5 fois plus de ces substances que la portion de tige qui lui correspond.

2e STADE : *Rameaux vieux.* — Le 19 mars 1903, nous avons fait une coupe de rameaux vieux sur les arbres dont nous devions, 3 mois plus tard, enlever les jeunes pousses. D'une part, nous avons distillé un lot de feuilles soigneusement séparées des tiges; d'autre part, nous avons soumis au même traitement des rameaux complets, c'est-à-dire comprenant feuilles et tiges.

10 kilogr. de feuilles fraîches et vieilles ont fourni 29gr,49 d'essence pendant que nous recueillions 25 litres d'eau qui ont abandonné à l'éther de pétrole encore 23gr,5 d'essence. Au total 52gr,99

250 kilogr. de rameaux vieux, comprenant feuilles et tiges, ont donné, en recueillant simplement l'essence qui se sépare spontanément de l'eau de distillation, 550 gr. de produit.

Nous indiquons, dans le tableau ci-après, les caractères de ces trois essences :

	Rameaux vieux (mars 1903).			
	Feuilles.			rameaux complets.
	Essence obtenue par décantation.	Essence extraite des eaux.	Essence totale.	Essence obtenue par décantation.
Densité à 20°.....	1,0746	1,1193	1,0944	1,0385
Pouvoir rotatoire ($l = 100^{mm}$).....	+1°08′	+0°06′	+0°41′	+2°06′
Coefficient de saponification.....	286,8	318,3	300,7	246,8

Proportion d'huile essentielle extraite en mars 1903 de 100 p. de :					
feuilles vieilles				Rameaux complets (par décantation).	
fraîches		sèches			
par décantation.	essence totale.	par décantation.	essence totale.	frais.	secs.
0,295	0,530	0,670	1,205	0,215	0,421

Mettons en évidence les rendements :

Nous voyons déjà que, *pendant la végétation, la proportion d'huile essentielle va en diminuant dans la matière sèche et que cette diminution est surtout sensible dans les tiges.*

La présence des tiges réduit le rendement en essence, ce qui montre que, comme cela a lieu pour les jeunes pousses, *les tiges sont moins riches en huile essentielle que les feuilles.* Le calcul montre que les rendements (en ce qui concerne l'essence obtenue par décantation) ne dépassent pas 0,15 0/0. Il en résulte que le rapport entre la proportion centésimale d'essence contenue dans la feuille et celle contenue dans la tige demeure à peu près constant pendant la végétation.

	Poids d'essence contenu dans	
	une feuille vieille.	le poids de tige correspondant à une feuille.
	mgr	mgr
Essence extraite par décantation.....	1,18	0,733
Essence totale.....	**2,12**	»

En comparant ce tableau avec le tableau correspondant dans le

cas des jeunes pousses, nous voyons que *le poids d'essence contenu dans une feuille augmente faiblement, mais en réalité la quantité absolue d'essence produite par la plante est assez notable*, car pour chaque feuille, dans l'intervalle des deux stades considérés, le poids d'essence contenu dans la tige s'accroît de $0{,}733 - 0{,}182 = 0^{mgr},551$ (en ne tenant compte que de l'huile essentielle qui, lors de la distillation, se sépare de l'eau).

Donnons les résultats du dosage du méthylanthranilate de méthyle :

	Méthylanthranilate de méthyle.	Composés terpéniques
Essence de *feuilles vieilles :*		
Essence obtenue par décantation.....	87.5 %	12.5 %
— extraite des eaux.....	96.0	4.0
— totale.....	91.3	8.7
Essence de *rameaux complets* obtenue par décantation.....	75.3	24.7

L'essence extraite des feuilles vieilles est sensiblement plus riche en méthylanthranilate de méthyle que celle retirée des rameaux complets et dès lors plus riche que celle des tiges.

Remarquons aussi que les huiles essentielles extraites des eaux de distillation sont également plus riches en méthylanthranilate de méthyle que celles obtenues par décantation. En d'autres termes, le méthylanthranilate de méthyle est plus soluble dans l'eau que les composés terpéniques. *Il semble donc que l'essence de feuilles s'enrichisse pendant la végétation en produits solubles à l'inverse de ce qui a lieu pour l'essence de tiges. On constate, en effet, que la première renferme une proportion croissante de méthylanthranilate de méthyle, tandis que la seconde, au contraire, s'enrichit sensiblement en composés terpéniques*, puisque la teneur de l'essence des rameaux entiers en ces composés augmente malgré que leur proportion diminue dans les feuilles.

En rapportant les nombres à 100 parties de matière fraîche, à 100 parties de matière sèche et à l'unité d'organe, on obtient les résultats que voici :

		Méthylanthranilate de méthyle.	Composés terpéniques.
Feuilles vieilles :			
P. 100 de matière fraîche.	Par décantation.....	0,258	0,037
	Au total.....	0,484	0,046
P. 100 de matière sèche.	Par décantation.....	0,586	0,084
	Au total.....	1,100	0,105
Par feuille.....	Par décantation.....	$1^{mgr},032$	$0^{mgr},145$
	Au total.....	1,936	0,184

	Méthylanthranilate de méthyle.	Composés terpéniques.
Tiges vieilles pour le poids de tige correspond[t] à une feuille (par décantation).....	0mgr,416	0mgr,317
Rameaux entiers vieux (essence obtenue par décantation) :		
P. 100 de matière fraîche.....	0,162	0,053
P. 100 de matière sèche.....	0,317	0,104

On a vu que, dans la matière sèche des feuilles, la proportion d'huile essentielle diminue un peu ; *cette diminution porte à la fois sur le méthylanthranilate de méthyle et sur les composés terpéniques.*

Le poids absolu de méthylanthranilate de méthyle contenu dans chaque feuille augmente pendant le développement de celle-ci, tandis que le poids absolu de composés terpéniques diminue. Dans la portion de tige correspondant à une feuille, il y a, à la fois, augmentation du poids de méthylanthranilate de méthyle et augmentation du poids de terpènes.

Voyons maintenant de plus près de quelle façon s'effectue la distribution de ces substances. Chaque feuille gagne, entre les deux stades considérés et en ne tenant compte que de la portion de l'huile essentielle recueillie par décantation, 1,032 — 0,856 = 0mgr,176 de méthylanthranilate de méthyle. Par contre, elle perd 0,239 — 0,148 = 0mgr,091 de terpènes. *Il y a donc, dans la feuille, formation ou arrivée de méthylanthranilate de méthyle et consommation ou plus probablement départ de terpènes à destination d'un autre organe.*

La portion de tige correspondant à une feuille a gagné 0,416 — 0,140 = 0mgr,276 de méthylanthranilate de méthyle et 0,317 — 0,041 = 0mgr,276 de terpènes. Le poids de terpènes gagné par la tige étant supérieur à celui perdu par la feuille, on peut conclure qu'*il n'y a pas eu consommation, mais au contraire apparition d'une quantité nouvelle de ces corps.*

Conclusions. — Les faits que nous venons de relater laissent dégager les conclusions que voici :

L'acidité volatile, chez le mandarinier, va en diminuant depuis la feuille jusqu'au bois. Dans un même organe, elle est plus grande lorsque celui-ci est jeune que lorsque son développement est plus avancé. Mais, en valeur absolue, la quantité d'acide volatil est plus élevée chez une feuille vieille que chez une feuille jeune, ce qui montre qu'il s'en forme, au fur et à mesure de la végétation, plus qu'il n'en disparaît.

C'est lorsque la feuille est jeune que les composés odorants se forment le plus activement. Ils sont plus abondants chez la feuille que chez la tige, surtout lorsque les organes sont jeunes. *Plus tard, une nouvelle quantité de méthylanthranilate de méthyle apparaît dans la feuille, tandis que le poids de ce corps contenu dans la tige s'accroît aussi, mais dans des proportions moindres. Le poids de terpènes diminue dans la feuille; toutefois la perte que subit cet organe est inférieure au gain que réalise la tige, ce qui montre qu'il n'y a pas eu consommation de ces corps, mais que, au contraire, il s'en est formé une quantité assez importante dans l'intervalle considéré.*

Il semble que les produits les plus solubles enrichissent, au fur et à mesure de la végétation, l'huile essentielle des feuilles, cependant que la proportion des composants moins solubles augmente dans l'essence de feuilles. Cette dernière constatation, si elle est susceptible de généralisation, nous permettra bientôt de jeter quelque lumière sur les phénomènes de circulation des matières odorantes dans les plantes.

EXTRAITS DES MÉMOIRES FRANÇAIS

Conditions de séparation de l'iode sous forme d'iodure cuivreux, dans un mélange de chlorures, bromures et iodures alcalins; BAUBIGNY et **RIVALS** (*C. R.*, t. **137**, p. 753; 9.11 1903). — En traitant une sol. d'un iodure par une sol. de SO^4Cu, la séparation de l'iode, moitié comme Cu^2I^2, moitié comme I libre, n'est jamais complète, parce que la réaction est réversible, et l'erreur par défaut est d'autant plus grande que le volume de la solution est plus fort.

On peut séparer la *totalité* de l'iode à l'état de Cu^2I^2 si, au mélange d'iodure cuivreux et d'iode libre contenant un excès de SO^4Cu, on ajoute successivement un arséniate alcalin, puis un sel ferreux. La réaction suivante se produit :

$$2AsO^3CuH + I^2 + 2H^2O + 2CuSO^4 = 2AsO^4CuH + Cu^2I^2 + 2SO^4H^2.$$

Le sel ferreux sert à réduire la petite quantité d'iodure cuivrique restant en solution. La réaction se fait à froid; on emploie en arsé-

mate de K, le triple du poids du mélange salin à analyser et on attend quelques heures avant de filtrer.

Ce ppté étant dissous dans l'ammoniaque, on oxyde le sel cuivrique par H^2O^2 et on ppte l'iode par NO^3Ag en acidifiant par NO^3H.

R. MARQUIS.

Sur la couleur des sol. aqueuses de méthylorange et le changement qu'y déterminent les acides; A. VAILLANT (*C. R.*, t. **137**, p. 849; 23.11.1903). — L'auteur montre que les hypothèses d'Ostwald et de Küster sur le virage du méthylorange sont inacceptables parce que : 1° les conductibilités moléculaires des solutions aqueuses de méthylorange sont relativement considérables plus de la moitié de celles de HCl, 4 fois celles de $C^2H^4O^2$; 2° l'absorption moléculaire de ces solutions est indépendante de la concentration; 3° l'absorption des solutions acides est beaucoup plus grande que celle des sol. aqueuses pures.

L'auteur pense que le méthylorange éprouve, sous l'influence des acides, une transformation moléculaire, progressive, d'autant plus rapide que l'ac. est plus énergique. R. MARQUIS.

Sur le kermès; J. BOUGAULT; (*C. R.*, t. **137**, p. 794; 16.11.1903). — 1° Toutes les preuves qu'on a données jusqu'ici de la présence de Sb^2O^3 dans le kermès sont insuffisantes; il est probable que le kermès n'en contient pas; 2° Le pyroantimoniate de Na forme une partie importante du kermès; 3° En s'appuyant sur ce que l'ac. tartrique enlève de l'oxyde antimonieux à un mélange de Sb^2S^3 et de pyroantimoniate, il est naturel de penser que le kermès doit ses propriétés thérapeutiques à Sb^2O^3 formé au contact de l'acidité stomacale. R. MARQUIS.

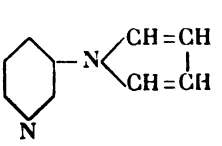
Sur l'acide oxalacétique; L.-J. SIMON (*C. R.*, t. **137**, p. 855; 23.11.1903). — L'acide oxalacétique peut être préparé par saponification de son éther au moyen d'ac. chlorhydrique concentré; il suffit de dissoudre par agitation 1 p. d'éther dans 4 p. de HCl du commerce, au bout de peu de temps l'acide se dépose.

L'ac. oxalacétique [déjà obtenu par des méthodes indirectes Fenton, Wohl] se décompose déjà à 100°; il est très sol. dans l'acétone, l'alcool, l'éther acétique, un peu sol. dans l'éther, insol. dans les autres dissolvants organiques. Il est sol. dans l'eau froide; cette sol. se décompose, même à la temp. ord., en ac. pyruvique et CO^2.

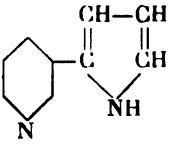
Avec le nitroprussiate de soude et la potasse, l'ac. oxalacétique

donne une color. rouge intense que l'ac. acétique fait virer au violet, puis disparaître. R. MARQUIS.

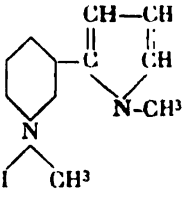
Synthèse de la nicotine ; A. PICTET (*C. R.*, t. **137**, p. 860 ; 23.11. 1903). — L'ac. nicotinique (β-pyridine carbonique) a été transformé en amide, et celle-ci en β-*aminopyridine* par NaOBr. Le mucate de cette base, distillé à sec, fournit le *N-pyridylpyrrol* I



I.

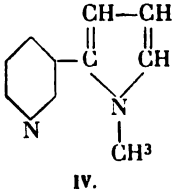


II.

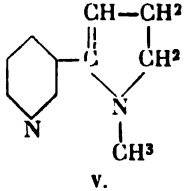


III.

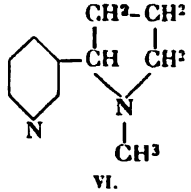
liq. jaune pâle. éb. à **231°**. Celui-ci passant dans un tube chauffé au rouge se transforme en β-pyridylpyrrol (II), f. à **72°**. donnant un *dérivé potassé*. Ce dérivé potassé, traité à l'ébullition par CH^3I fournit un *iodométhylate* (III), f. à 207°. Lorsqu'on distille ce dernier avec de la chaux, il perd CH^3I et donne une base (IV), éb. à 276°, identique à l'*isodipyridine* de Cahours et Etard (oxydation de la nicotine) ou *nicotyrine* de M. Blau.



IV.



V.



VI.

L'isodipyridine, traitée par I en sol. alcaline donne un *dérivé monoiodé* f. à 110°, qui chauffé avec Sn et HCl est réduit partiellement en donnant naissance à une *dihydronicotyrine* (V), éb. à 248° isomère de la nicotéine. Cette dihydronicotyrine donne avec Br en sol. acétique, un *tétrabromure* qui, traité par Sn et HCl perd tout son brome en fixant deux nouveaux atomes d'H et engendre ainsi la *nicotine inactive* (VI). Cette nicotine inactive est identique à celle qu'on obtient en chauffant à 200-210° la sol. aqueuse du sulfate de nicotine naturelle. Elle a été dédoublée au moyen de l'ac. d.-tartrique. Le *d.-tartrate de l.-nicotine*, f. à 88° $[\alpha]_D = +25°$, il donne par NaOH une base identique à la nicotine naturelle.

R. MARQUIS.

5 Mars 1904 3e série, t. XXXI-XXXII n° 5

Stanford 19

BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

COMPRENANT

LE PROCÈS-VERBAL DES SÉANCES, LES MÉMOIRES

PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ

L'ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

PUBLIÉS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER

LA REVUE DES BREVETS, ETC.

COMMISSION D'IMPRESSION :

MM. G. ANDRÉ, V. AUGER, A. BÉHAL, G. BERTRAND, A. GAUTIER, M. HANRIOT, H. MOISSAN.

RÉDACTEURS :

MM. F. ADAM, V. AUGER, BLAISE, L. BOURGEOIS, L. BOUVEAULT, BURCKER, COPAUX, A. CORVISY, M. DELACRE, DESGREZ, J. DUPONT, FERNBACH, FREUNDLER, HÉBERT, LAMBLING, LESPIEAU, MARQUIS, P. REVERDIN, TH. SCHNEIDER, SIMON, VALEUR, VÈZES, WAHL, ED. WILLM.

Secrétaire de la rédaction : H. BÉHAL.

Ce numéro contient :

Procès-verbaux et Mémoires..... Tome XXXI, p. 209 à 272
Analyse des Travaux étrangers..... Tome XXXII, p. 257 à 362

Le *Bulletin* paraît en deux parties : **Mémoires — Travaux étrangers**, destinées à être, en fin d'année, classées et reliées séparément. Il est servi gratuitement à tous les membres de la Société.

Les personnes étrangères à la Société peuvent s'abonner aux prix suivants :

UN AN : Paris, 30 fr. — Départements, 32 fr. — Union postale, 33 fr.

Périodicité bi-mensuelle (5 et 20 de chaque mois).

Les abonnements peuvent être pris aux bureaux de la Société, 8, rue Favart.

PARIS

MASSON ET Cie, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, Boulevard Saint-Germain (6e)

1904

GRANDS PRIX
PARIS 1889 & 1900

DE LAIRE & C

92, Rue Saint-Charles, PARIS

PRODUITS DE CHIMIE ORGANIQUE

USINES

92, Rue Saint-Charles et Quai des Moulineaux, 47

(PARIS) — (ISSY)

INSTRUMENTS DE PRÉCISION EN VERR

CONSTRUCTEUR
G. BERLEMONT, 11, rue Cujas — Paris.

Chargé des Cours du Travail du Verre à l'École de Physique et de Chimie et à la Faculté des Sciences de Paris.

INSTALLATION TECHNIQUE DE LABORATOIRES SCIENTIFIQUES ET INDUSTRIELS
VERRERIE, TERRE, GRÈS, PORCELAINE, CHAUFFAGE. Téléphone

SOMMAIRE DU N° 5

Pages.

[illegible] des proto-verbes [illegible] maïzon..... 301

MÉMOIRES PRÉSENTÉS À LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

[illegible] : Acides nitriques des acides-alcools..... 314
[illegible] : Sur les dérivés nitriques des acides-alcools..... 323
[illegible] : Formation de pyrones diphénylées symétriques par l'action des carbonates alcalins [illegible] sur les phénols orthodicétophosphoriques..... 330
[illegible] : Transformation de l'éther diphénylcarbonique en acide orthophénoxybenzoïque et [illegible] réciproque de phénols..... 350
[illegible] et A. Haller : Transformation de phénols en pyrones diphénylées symétriques et de [illegible] en pyrones..... 351
[illegible] et A. Haller : Sur deux nouveaux acides orthophénoxybenzoïques..... 361
[illegible] : Influence de la nature physique du liquide sur la constitution des peroxydes de [illegible] cristallisés. Application à l'analyse..... 365
[illegible] : Sur le dosage d'ammoniaque et l'extraction de l'ammoniaque..... 373
[illegible] : Sur la dissociation des carbonates alcalins..... 413
[illegible] : Relations générales entre la chaleur de combustion des composés organiques et [illegible] [illegible] leurs éléments de combustion..... 419

EXTRAITS DES MÉMOIRES FRANÇAIS.

[illegible] et [illegible] Arnd. Existence chez les végétaux d'un ferment soluble hydrolysant les [illegible]..... 429
[illegible] et [illegible] Mesnil. Études sur les microbes antituberculeux..... 431
[illegible] Quelques nouveaux documents concernant le culte héréditaire des [illegible] [illegible] sur la propriété respiratoire de l'hémocyanine..... 435
[illegible] Sur le ferment digestif chez quelques invertébrés..... 439
[illegible] : Contribution à la question sur le ferment oxydant des champignons..... 440
[illegible] : Nouvelle observation d'ovulation et de segmentation dans l'utérus..... 442
[illegible] : Recherches sur la formation de l'acide urique dans l'organisme animal. — Synthèse [illegible] de la caféine et de la xanthine en acide urique..... 443

BIBLIOGRAPHIE.

[illegible] : L'ammoniaque et les engrais..... 472

ANALYSE DES TRAVAUX ÉTRANGERS.

Chimie générale.

[illegible] [illegible] : Sur la relation entre la chaleur de vaporisation et les grandeurs critiques. 480
[illegible] [illegible] : Essai d'explication physique de la persistance des éléments chimiques..... 481
[illegible] et A. Guntz : Équilibre des oxydes de fer avec l'oxyde de carbone et le gaz [illegible]..... 488
[illegible] : Sur l'influence exercée par les gaz minéraux sur la saponine..... 497
[illegible] : Influence de la température sur la vitesse de cristallisation des corps à [illegible]..... 499
[illegible] : La force de l'embryon pendant la germination. Recherches..... 508
[illegible] : Sur le point critique de l'eau..... 510
[illegible] : Les déformations permanentes et la thermodynamique (II). Hystérésis et [illegible]..... 515
[illegible] : Sur la fluorite du Cap et sur les phénomènes présentés par [illegible]..... 537
[illegible] : Sur la vie des diatomées dans l'obscurité des cultures saines (II)..... 538
[illegible] : Équilibre physique et naturel entre les modifications de l'éthylène (1re partie). [illegible] [illegible] : Études sur les acétates cuivreux..... 554
[illegible] : Sur le déplacement de l'équilibre chimique par les forces capillaires..... 577
[illegible] : Variation de la vitesse d'inversion avec la température..... 579
[illegible] : Sur la chaleur de vaporisation du mercure..... 600
[illegible] : Sur le calcul de compressions indépendantes..... 601
[illegible] : Sur le thermocryptoscope de l'éclipse du 30 août 1905..... 603
[illegible] [illegible] : Sur l'azote envisagé comme agent d'oxydation..... 604
[illegible] : Équilibres dans le système : nitrate mercureux, nitrate d'argent, eau..... 607
[illegible] : Sur la variation de densité des solutions aqueuses de quelques corps [illegible] [illegible] : Sur la fonction de dissociation d'un liquide organique..... 627
[illegible] : Sur la détermination d'un élément plastique et rigoureux..... 630
[illegible] : Sur la démonstration de la règle des phases de Gibbs..... 631
[illegible] [illegible] : Le conductibilité spécifique de l'eau hydrogénée, dédoublé [illegible] de transport d'ions effectuée sur l'action électrolytique..... 632
[illegible] [illegible] : Vérifications expérimentales de la relation thermodynamique [illegible] [illegible] de la variation de la solubilité avec la température dans le [illegible]..... 633
[illegible] : Sur l'état de quelques acides entrecroisés et de leurs sels en solution..... 634
[illegible] : Acide [illegible]..... 635

SUITE DU SOMMAIRE

RICHARDS (Théodor William) et Roger Clark WELLS. Nouvelle détermination de la tempera de transformation du sulfate de sodium, rapportée à l'échelle internationale.....
RICHARDS (Théodor William) et Kenneth Lamartine MARK. Appareil pour la mesure de la tation des gaz par élévation de température sous pression constante.....
ROTH (W. A.). Abaissement du point de congélation par des non-électrolytes en sol aqueuse concentrée.....
RUDORF (G.). Contribution à l'étude des conductibilités et des frottements internes des tions.....
SCHAER (Ed.). Actions « activantes » de substances réductrices, de métaux précieux c daux, d'alcaloïdes et d'autres substances basiques sur différentes combinaisons oxydan
SCHREINEMAKERS (F. A. H.). Quelques remarques sur la tension de vapeur des mélanges naires.....
SHELTON (H. S.). Sur l'état moléculaire du borax en solution.....
SHERRILL (Miles S.). Sur la formation de complexes à partir des sels haloïdes du mercur sur quelques constantes physico-chimiques de ces sels.....
SMITS (A.) Sur la pression osmotique.....
STEGER (Alph.). Cristaux mixtes d'iodure de mercure et d'iodure d'argent.....
STORTENBECKER (W.). Sur les lacunes dans la série de mélanges fournis par des substa isomorphes.....
THIEL (A.). La solubilité des mélanges homogènes et les dépolarisateurs mixtes.....
THOMSEN (Julien). La « nouvelle loi thermochimique » de F. W. Clarke.....
VISSER (L. E. O. de). Sur la phosphorescence du sulfure de calcium bismuthifère, préparé présence de traces de sodium.....
VORLANDER (D.). Double liaison du carbone et carbonyle.....
VORLANDER (D.). Sur la nature des radicaux.....
WALDEN (P.). Sur les électrolytes anormaux.....
WEGSCHEIDER (Rud.). Sur la notion de composants indépendants.....
WEGSCHEIDER (Rud.). Sur la règle des phases.....
WEGSCHEIDER (Rud.). Sur la notion de composants indépendants.....
WERNER (A.). Valences principales et valences partielles. Constitution des combinaisons am nium.....

Chimie minerale.

KELLENBERGER (F.) et K. KRAFT. Chaleurs spécifiques de quelques combinaisons du cérium du lanthane.....

MASSON ET Cie, ÉDITEURS, 120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN, PARI

TRAITÉ DE CHIMIE MINÉRAL

PUBLIÉ SOUS LA DIRECTION DE

Henri MOISSAN

Membre de l'Institut

AVEC LA COLLABORATION DE MM.

ALOY, ANDRÉ, ASCOLI, AUGER, BROCHET, CHABRIÉ, CHARPY,
A. COLSON, COPAUX, DEFACQZ, DE FORCRAND, ENGEL, ÉTARD, FONZES-DIAC
H. GAUTIER, GIRAN, HÉBERT, LEBEAU, LE CHATELIER,
G. LEMOINE, LEMOULT, LINDET, MASSOL, METZNER, MONIOTTE, PÉCHARD, SABA
THOMAS, URBAIN, VERNEUIL, VIGOUROUX, VOGT

Secrétaire de la Rédaction : **Marcel GUICHARD**

5 volumes grand in-8° avec figures. . . . . *En souscription :* **125 f**

Pour la rapidité de la publication, *chaque volume sera divisé en deux fascicul* paraîtront successivement. — Les souscripteurs paieront en retirant chaque fascic prix marqué, mais le dernier fascicule leur sera fourni gratuitement ou à un prix te n'aient en aucun cas payé plus de 125 francs pour le total de l'ouvrage.

Les fascicules seront vendus séparément à des prix différents et fixés selo importance.

Le fascicule I de chaque volume sera vendu séparément *jusqu'à la publicati fascicule II.* A ce moment les deux fascicules seront réunis et *seul le volume c* sera mis en vente. — Néanmoins le fascicule II de chaque volume continuera à être séparément pour permettre aux acheteurs du fascicule I de compléter leur volume.

VIENNENT DE PARAITRE { TOME I. — **Métalloïdes**, fascicule I . . . . . **18 fr.**
TOME III. — **Métaux**, fascicule I. . . . . **22 fr.**

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 12 FÉVRIER 1904.

Présidence de M. HALLER, *président.*

Le procès-verbal est mis aux voix et adopté.

Le budget prévisionnel est adopté.

Sont nommés membres résidents :

M. ROY (Édouard), ingénieur-chimiste, 28, rue de Châteaudun;

M. LEROUX (Henri), pharmacien, préparateur des cours de chimie organique, 4, avenue de l'Observatoire;

M. GODCHOT (Marcel), ingénieur-chimiste, préparateur particulier de chimie organique, 4, avenue de l'Observatoire;

M. BAYARD (Henri), 51, rue Michel-Ange;

M. KOHN-ABREST (Émile), préparateur au laboratoire de toxicologie de la Préfecture de police, 37, quai d'Anjou.

Sont nommés membres non résidents :

M. SEISSON, 2, place Sadi-Carnot, à Marseille;

M. FOREL, 6, Am. Roseneck, à Strasbourg;

M. le Dr THEVENAZ (William), care of Read Holliday and Sons, à Huddersfield, Yorkshire (Angleterre);

M. STAEHELING, préparateur à l'Institut chimique de Nancy.

Sont proposés pour être membres résidents :

M. BILLON (Jean), chimiste diplômé de la Faculté des Sciences, 1, rue Cassette, présenté par MM. CHABRIÉ et AUGER;

M. ROUGELET-DELATRE (Joseph), essayeur du commerce, chimiste diplômé de la Faculté des sciences, 8, rue Stanislas, présenté par MM. CHABRIÉ et AUGER;

M. Bunel, chimiste diplômé de la Faculté des sciences, 4, rue Victor-Considérant, présenté par MM. Moureu et Béhal;

M. Droz, 5, rue Flatters, présenté par MM. Brunel et Béhal.

Sont proposés pour être membres non résidents :

M. Bezie (Eugène), pharmacien de 1re classe, 46, rue Desjardins, à Angers, présenté par MM. Carré et Béhal;

M. Danzel (Lucien), pharmacien de 1re classe, à la Ferrière-sur-Risle (Eure), présenté par MM. Carré et Béhal;

M. le professeur Hendrixson (W. S.), Collège Grinnell, à Yowa présenté par MM. Lenher et Béhal;

M. Mather (Enoch), professeur d'électrothérapie, 80, park place east, à Detroit (Michigan), présenté par MM. Haller et Béhal.

M. Grignard a envoyé un pli cacheté à la date du 11 février 1904.

Les membres de la Société sont informés que la Société chimique de Saint-Louis se met à leur disposition pour leur donner tous les renseignements relatifs à l'Exposition (Hôtels, etc.) Ecrire à M. Edward H. Keiser, Saint-Louis, Chemical Society, Washington University, Saint-Louis, Mo U. S. A.

La Société a reçu le télégramme suivant :

« La section de chimie de la Société impériale des sciences naturelles, à Moscou, vous fait part de la mort de son président le professeur Markownikoff, le 11 février.

« *Le Secrétaire*, Koursanof. »

M. le Président déplore la perte que vient de faire la science et charge le Secrétaire général de transmettre les condoléances de la Société à la famille du professeur Markownikoff.

La Société a reçu pour la bibliothèque :

Le *Traité d'analyse des substances minérales*, de Ad. Carnot; II

La *Revue générale de chimie pure et appliquée*, de Jaubert;

Les *Annales de la brasserie et de la distillerie*, de Fernbach

La *Revue de métallurgie* (mémoires);

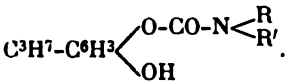
Le *Bulletin mensuel de l'Association des docteurs en pharmacie;*

La *Revue médico-pharmaceutique*, de Pierre Apéry;

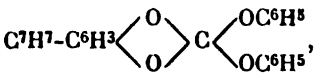
Un Catalogue illustré de la Société genevoise pour la construction des instruments de physique et de mécanique, 5, chemin Gourgos (Genève).

M. Freundler résume les résultats qu'il a obtenus en réduisant divers dérivés nitrés en solution alcaline. Il montre que l'influence de la position des groupements substituants dans le noyau influe dans une large mesure sur la formation des azoïques, et développe à ce propos les idées de M. Bamberger touchant le passage direct des hydroxylamines aux azoïques par déshydratation.

M. R. Delange montre que le dichlorométhènedioxypropylbenzène bout à 142-145° (10 mm.), réagit sur l'eau, l'alcool absolu, l'anhydride et l'acide acétique, l'acide benzoïque avec formation de carbonate de propylpyrocatéchine; le même carbonate phénolique obtenu par action directe de l'oxychlorure de carbone sur la pyrocatéchine, en solution alcaline, bout à 139-141° (13 mm.), et réagit sur les amines primaires et secondaires avec formation d'uréthanes phénoliques de la forme générale

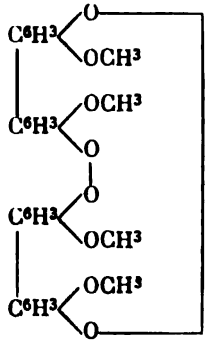


Le dichlorométhènedioxypropylbenzène donne avec le phénol un véritable éther orthocarbonique phénolique



qui bout à 256-258° (17 mm.).

M. Gab. Bertrand a étudié l'action de la laccase sur le gayacol. Il se produit un corps insoluble cristallisé, de couleur rouge pourpre, qui est une tétragayacohydroquinone



Ce produit caractéristique donne, par réduction par la poudre de zinc en solution acétique, de la tétragayacohydroquinone, dont

M. Gab. Bertrand a préparé l'éther diméthylique et l'éther diacétique.

La réaction de la tétragayacoquinoné a son maximum de sensibilité dans les solutions de gayacol les plus concentrées; elle permet de déceler 1/250000 de laccase de l'arbre à laque, soit un peu moins que l'émulsion de résine de gayac; d'autre part elle est moins sujette aux causes d'erreur.

M. Matignon a montré que l'acide vanadique en solution extrêmement étendue peut être caractérisé par l'acide pyrogallique combiné avec l'éther contenant des traces d'éthénol $CH^2=CHOH$.

MM. Baubigny et Chavanne décrivent une nouvelle méthode de dosage des éléments halogènes dans les composés organiques (cas du chlore et du brome) basée sur l'oxydation du composé par le mélange sulfochromique. La méthode est précise, rapide et permet le dosage séparé de l'iode d'une part, du chlore et du brome d'autre part, dans ces composés organiques.

M. Hanriot expose les raisons qui l'ont conduit à envisager comme des corps complexes les composés décrits sous le nom d'« argent colloïdal ». Il montre qu'ils n'ont ni la composition ni les propriétés de l'argent.

Contrairement à l'opinion de M. Chassevant, il croit qu'il n'existe aucune réaction commune à la molécule physique des colloïdes et que les réactions des argents colloïdaux doivent leur faire attribuer une fonction acide.

M. Brenans, en décomposant, au moyen de l'iodure de potassium, le sulfate diazoïque de l'*orthonitraniline diiodée* $NH^2-C^6H^2I^2-NO^2$ 1.4.6.2 a obtenu le *nitrobenzène triiodé* $NO^2-C^6H^2\equiv I^3$ 1.3.5.6, isomère nouveau en gros prismes jaunes f. à 124°.

La nouvelle base provenant de la réduction de ce nitrotriiodobenzène, l'*aniline triiodée* $NH^2-C^6H^2\equiv I^3$ 1.3.5.6 cristallise en aig. incol. f. à 116°. Son *dérivé acétylé* $CH^3-CO-NH-C^6H^2\equiv I^3$ 1.3.5.6 est en aiguilles se volatilisant à partir de 200° et fondant à 227°.

Cette aniline triiodée a pu être diazotée et la liqueur aqueuse contenant le diazo a été portée à l'ébullition. M. Brenans a obtenu ainsi un nouveau *phénol triiodé*, l'isomère $OH-C^6H^2\equiv I^3$ 1.3.5.6, aiguilles prismatiques, incol. f. à 114°. Son *éther éthylique* $C^2H^5O-C^6H^2\equiv I^3$ 1.3.5.6 crist. en aiguilles f. à 120°. Son *éther acétique* $C^2H^3O^2-C^6H^2\equiv I^3$ 1.3.5.6 est en aiguilles f. à 128°.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 40. — Sur la dissociation des carbonates alcalins ; par M. P. LEBEAU.

Nous avons montré dans une communication antérieure (1) que le carbonate de lithium pouvait être complètement volatilisé dans le vide au-dessous de 1000° par suite de sa dissociation en anhydride carbonique et oxyde de lithium. Nous avions tout d'abord pensé, en nous basant sur les faits généralement admis concernant la stabilité des autres carbonates alcalins, que cette propriété éloignait un peu le carbonate de lithium de ces derniers. Il nous a cependant paru nécessaire de faire quelques expériences nouvelles, en opérant dans les mêmes conditions que pour le carbonate de lithium. Ce sont les résultats de ces observations que nous publions aujourd'hui.

Carbonate de sodium. — On a constaté jusqu'ici que ce sel se décomposait faiblement au rouge blanc et que sa dissociation était favorisée par un courant d'air bien dépouillé d'anhydride carbonique ou par un courant de vapeur d'eau qui produit de l'hydrate de sodium. En le chauffant dans le vide, nous avons vu la dissociation commencer vers 700° et devenir très sensible vers 1000°. Voici les pressions observées :

Température.	Pression en millim. de mercure.	Température.	Pression en millim. de mercure.
700°	1	1050°	16
730°	1,5	1088°	19
820°	2,5	1100°	21
880°	10	1150°	28
990°	12	1180°	38
1010°	14	1200°	41

Si, après avoir chauffé à 1200°, on laisse ensuite la température s'abaisser, l'absorption de l'anhydride carbonique ne se produit que d'une façon très incomplète, la majeure partie de l'oxyde de

(1) *Bull. Soc. chim.*, t. 29, p. 795.

sodium étant combinée avec la couverte du tube de porcelaine dans lequel a lieu l'expérience. D'autre part, si on élève de nouveau la température, les pressions observées diffèrent parfois notablement des premières. Ce fait s'explique aisément, le système étant essentiellement variant. L'oxyde de sodium produit peut, en effet, se dissoudre dans le carbonate de sodium fondu, et, en outre, se déposer dans les parties relativement froides de l'appareil où il n'agira plus sur la couverte du tube et pourra alors absorber une partie du gaz carbonique pour donner du carbonate neutre et même du bicarbonate de sodium. On conçoit que, dans ces conditions, il n'existe pas de limite bien fixe pour la tension de CO^2. Toutefois, si l'on détermine les pressions résultant de l'action progressive de la chaleur sur un sel n'ayant pas encore été chauffé, on obtient des résultats très voisins et qui se rapprochent le plus des tensions réelles de dissociation.

En maintenant environ 1 gr. de carbonate de sodium à la température de 1000° et en faisant le vide d'une façon continue à l'aide de la trompe à mercure, nous avons pu en produire la volatilisation complète.

Carbonate de potassium. — Le carbonate de potassium est considéré comme beaucoup plus stable que celui de sodium, et on admet qu'il ne perd de l'anhydride carbonique qu'à très haute température. Dans le vide, il se dissocie sensiblement à partir de 780°. Vers 1000° sa décomposition devient tout à fait comparable à celle du carbonate de sodium et comme ce dernier il peut être complètement volatilisé.

Température.	Pression en millim. de mercure.	Température.	Pression en millim. de mercure.
730°.....	0	960°.....	5
790°.....	0,5	970°.....	9
810°.....	1	1000°.....	12
890°.....	3	1090°.....	17

Carbonate de rubidium. — Le carbonate de rubidium que nous avons utilisé a été préparé à l'aide de chloroplatinate de rubidium pur obtenu par précipitation fractionnée, au moyen du chlorure de platine, d'un chlorure de rubidium sensiblement pur. Nous avons rejeté les premières et les dernières portions susceptibles de renfermer les unes de petites quantités de potassium, les autres un peu de cœsium. Le chloroplatinate, lavé à l'eau bouillante puis desséché, a été réduit par l'hydrogène. Le chlorure résultant a été transformé en sulfate. Ce dernier, traité par l'eau de baryte en

excès, a donné une solution d'hydrate de rubidium. Le baryum a été éliminé par un courant de gaz carbonique et, après filtration, on a carbonaté jusqu'à saturation. La solution de bicarbonate ainsi produite a été évaporée à sec et le résidu calciné et fondu.

Le carbonate de rubidium commence à se dissocier dans le vide un peu au-dessous de 740°.

Température.	Pression en millim. de mercure.	Température.	Pression en millim. de mercure.
690°.....	0	900°.....	10
740°.....	2	990°.....	18
830°.....	6	1020°.....	20
870°.....	8	1080°.....	33

A partir de 1000° la dissociation se produit plus rapidement que pour les carbonates de potassium et de sodium, et la volatilisation complète est obtenue facilement.

Carbonate de cœsium. — Le carbonate de cœsium a été purifié par dissolution dans l'alcool concentré bouillant. Dans le cours de ces traitements, nous avons constaté la formation d'un carbonate hydraté cristallisé contenant 15.47 0/0 d'eau, ce qui correspond sensiblement à la formule $3(CO^3Cs^2)10H^2O$ qui exige 15.54 0/0 d'eau.

La dissociation du carbonate de cœsium devient sensible vers 600°. Elle se produit avec intensité au-dessus de 1000° et devient comparable à celle du carbonate de lithium.

Température.	Pression en millim. de mercure.	Température.	Pression en millim. de mercure.
610°.....	2	1000°.....	44
680°.....	4	1050°.....	63
805°.....	6	1090°.....	90
860°.....	8	1130°.....	121
890°.....	12	1150°.....	137
980°.....	32	1180°.....	157

Ces déterminations permettent de conclure que tous les carbonates alcalins sont dissociables dans le vide au-dessous de 800°. Il se forme du gaz carbonique et un oxyde alcalin volatil, ce qui entraine une sorte de volatilisation de ces carbonates, dont nous nous proposons d'étudier les applications, ainsi que nous l'avons indiqué à propos de notre communication sur le carbonate de lithium. Nous ajouterons que si l'on considère la répartition généralement admise des métaux alcalins en deux sous-groupes com-

prenant: 1° lithium et sodium; 2° potassium, rubidium et cœsium on remarque que la facilité de dissociation décroît avec le poids atomique dans le premier groupe, et croît avec lui dans le second.

N° 41. — Relations générales entre la chaleur de combustion des composés organiques et leur constitution. Calcul des chaleurs de combustion; par **M. L. LEMOULT.**

I. — La première tentative qui a été faite pour établir une méthode générale de calcul des chaleurs de combustion est due à Thomsen (*Termochemische Untersuchungen*, t. 4, p. 237).

Basée sur les déterminations que l'auteur avait faites au moyen du « Brûleur universel » de la chaleur de combustion d'un certain nombre de composés choisis dans les diverses fonctions, cette méthode consiste à faire intervenir ;

1° La chaleur de combustion $f(v)$ de l'atome de carbone supposé isolé, soit 135340 cal., qui surpasse de 38380 cal., la même quantité relative au carbone amorphe (96960 cal.).

2° La chaleur de combustion $f(H^2)$ d'une molécule d'hydrogène, soit 37780 cal.

3° Les équivalents thermiques v_1, v_2, v_3 des diverses quantités d'énergie, développées au moment où s'établissent entre 2 atomes de carbone, une liaison simple, double ou triple.

$$v_1 = v_2 = 14200 \text{ cal.}, \qquad v_3 = 0.$$

4° L'équivalent thermique $2r$ de l'énergie développée quand une molécule d'hydrogène se fixe sur un atome de carbone

$$2r = 30000 \text{ cal.}$$

L'auteur en déduit des tableaux de valeurs calculées qu'il compare aux valeurs mesurées, au nombre de 80 environ, ainsi que diverses formules comme la suivante p. ex. relative à la chaleur de combustion à l'état gazeux et sous pression constante d'un carbure C^aH^{2b}.

$$\text{Chal. comb. } (C^aH^{2b}) = a\,135340 + b\,37780 - n\,14200 + 580,$$

N étant le nombre total des liaisons simples et doubles que contient la molécule.

Pour les composés autres que les carbures, Thomsen maintient le plus souvent, mais pas toujours, les valeurs fondamentales citées plus haut, et donne la valeur des quantités à retrancher

pour chaque fonction envisagée; p. ex. : 119960 cal. pour les acides.

Ce système a été critiqué par J. W. Brühl (*Journ. f. prakt. Ch.* (2), t. **35**, p. 181) par Armstrong (*Phil. Mag.* (5), t. **23**, p. 73) et a perdu presque toute sa valeur depuis qu'on a reconnu l'inexactitude des données expérimentales fournies par le « Brûleur universel » (*Stohman, Journ. f. prakt. Ch.*, (2), t. **23**, p. 260 et p. 575. t. **35**, p. 136).

La méthode employée par O. Diffenbach [*Zeit. physik. Ch.*, t. **5**, p. 566 (1890)] est un perfectionnement de celle-ci; l'auteur adopte pour valeurs fondamentales :

$$f(\gamma) = 166573 \text{ cal.}, \qquad f(H_c) = 11039 \text{ cal.},$$

$$v_1 = \frac{2}{3}, \qquad v_2 = \frac{2}{3}, \qquad v_3 = \frac{4}{3}, \qquad w = 30300 \text{ cal.},$$

$f(H_c)$ étant la chaleur de combustion d'un atome d'hydrogène supposé lié à un C; w étant la valeur thermique de la liaison entre 2 atomes de carbone du triméthylène; comme on le voit ici, v_3 n'est plus nul mais égal à v_2 et différent de v_1.

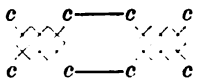
L'auteur fait choix parmi les données de Thomsen (et négligeant celles de MM. Berthelot, Sthomann, etc.), de celles au nombre de 15 qui lui paraissent les plus dignes de confiance et arrive à reproduire par le calcul ces mêmes valeurs avec une grande exactitude. Là se borne cette tentative qui manque de généralité et qui est également entachée d'une erreur originelle puisqu'elle repose sur les données de Thomsen.

II. — La méthode que j'ai imaginée diffère des précédentes par l'idée qui lui sert de base, par les données numériques sur lesquelles est établi le calcul et par le grand nombre des comparaisons entre valeurs mesurées et valeurs calculées; ces comparaisons s'étendent, en effet, à tous les composés organiques dont les chaleurs de combustion ont été relevées dans le traité de M. Berthelot. [*Thermochimie. Lois et données numériques*] sans lequel mon travail eut été sans doute impossible; j'ai adjoint à ces données toutes celles qui ont paru depuis la publication de cet ouvrage.

L'idée fondamentale consiste, au lieu de supposer isolés, soit les C, soit les H d'une molécule, ainsi que leurs liaisons, et d'attribuer à chacune de ces quantités une valeur numérique $f(\gamma)$, $f(H^2)$, v_1, v_2, v_3, etc..., à considérer les divers groupes que forment dans

une même molécule les associations d'atomes de carbone entre eux ou avec l'hydrogène, *liaisons comprises*.

A cet effet, l'atome de carbone C = 12 est partagé en 4 « atomes élémentaires » *c* inséparables et liés entre eux par une énergie qu'il est inutile de connaître et vain de chercher, puisque l'édifice C on H*c* résiste par définition, à tous les phénomènes chimiques, y compris la combustion. Une molécule contient-elle 2 atomes de carbone échangeant une simple liaison, ceci se traduira par



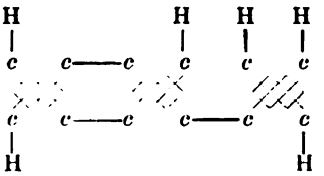
ou plus simplement par l'existence d'un « groupe élémentaire » ($c-c$); si la liaison est double, nous aurons le groupe ($c^2=c^2$) et le groupe ($c^3 \equiv c^3$) si la liaison est triple; enfin nous aurons le groupe ($c-H$) si la molécule contient de l'hydrogène fixé au carbone et ce groupe sera répété autant de fois qu'il y aura d'atomes d'hydrogène fixés sur du carbone.

Nous envisagerons de même les atomes élémentaires des divers corps simples : Oxygène, azote, soufre, etc..., chacun des atomes de ces corps contenant autant d'atomes élémentaires que l'atome ordinaire a de valences; nous aurons ainsi de nouveaux groupes élémentaires tels que :

$$(c-o), \quad (c^2=O), \quad (c-n), \quad (c^2-n^2), \quad (c^3 \equiv N), \text{ etc.},$$

il va sans dire que les divers atomes élémentaires placés de part et d'autre des traits qui figurent les liaisons n'appartiennent jamais à un même atome et que leur nombre devra toujours être complété jusqu'à 4 pour le C; 2 pour l'O; 3 pour l'N; 2 pour le S, et ainsi de suite.

Dans ce système représentatif le propylène par ex. $CH^2=CH-CH^3$ s'écrira



et contiendra comme groupes élémentaires

$$1(c^2=c^2), \qquad 1(c-c), \qquad 6(c-H).$$

De même par ex :, le sulfocyanate normal de méthyle

$$N \equiv C\text{-}S\text{-}CH^3,$$

contiendra

$$1(c^3 \equiv N) + 2(c - s) + 3(c - H).$$

de même aussi le butyramide contiendra

$$3(c - c) + 7(c - H) + 1(c^2 = O) + 1(c - n) + 2(n - H),$$

et ainsi de suite. En attribuant à chaque groupe une valeur numérique invariable qui représente la valeur supposée constante de son appoint, on doit pouvoir reproduire par le calcul les chaleurs de combustion de tous les composés organiques en les décomposant en groupes élémentaires et en faisant la somme de tous ces appoints; représentons ces derniers par $f(.....)$ et admettons

$$f(c - c) = 51 \text{ Cal.}, \quad f(c^2 = c^2) = 130 \text{ Cal.}, \quad f(c - H) = 53 \text{ cal.},$$

la chaleur de combustion calculée du propylène sera 499 Cal., or, la valeur mesurée est $499^{Cal},3$.

Nous ne nous occuperons ici que des carbures et de leurs dérivés oxygénés; les autres composés seront étudiés ultérieurement. Avant de faire la comparaison des résultats, calculés et mesurés, signalons : 1° que la différence entre la chaleur de combustion des 2 homologues consécutifs est représentée par

$$f(c - c) + 2f(c - H) = 157 \text{ Cal.};$$

c'est la *loi de l'homologie au carbone*; 2° que la chaleur de combustion de deux ou plusieurs isomères de mêmes fonctions est la même, *c'est la loi de l'isomérie*. Ces deux lois ont été souvent vérifiées avec une approximation de 1/200 environ; nous allons montrer que l'accord entre les valeurs expérimentales des chaleurs de combustion à pression constante des composés pris dans leur état actuel et les valeurs calculées atteint presque toujours et dépasse souvent cette limite.

Carbures.

On voit facilement qu'un *carbure acyclique saturé*, C^nH^{2n+2} comprend $(n - 1)$ $(c - c)$ et $(2n + 2)$ $(c - H)$ donc sa chaleur de combustion C_1 sera donnée par

$$C_1 = f(C^nH^{2n+2}) = (n - 1)\,51 + (2n + 2)\,53 = 157n + 55. \qquad (1)$$

Ex : le diisopropyle C^8H^{14} mes : $998^{Cal},9$; calculé 997 Cal.

Pour les *carbures monoéthyléniques* C^nH^{2n}, il n'y a plus que $n-2$ groupes $c-c$ et $2n$ groupes $c-H$; mais il y a en plus un $c^2=c^2$ dont l'appoint est fixé à 130 Cal.; on aura donc :

$$C_1\,(bis)=f(C^nH^{2n})=(n-2)51+130+2n\,.\,53=157n+28. \quad (1\ bis)$$

Pour les *carbures monoacétyléniques*, nous avons le groupe $c^3\equiv c^3$ dont l'appoint est fixé à 210 Cal., ce qui donne :

$$C_1\,(ter)=f(C^nH^{2n-2})=157n+2. \quad (1\ ter)$$

Si le carbure comprend plus d'une liaison multiple (double ou triple) la première seule intervient avec l'appoint ordinaire de son groupe, c'est-à-dire 130 Cal. ou 210 Cal., les suivantes n'apportant plus que ces quantités diminuées de 40 Cal. Voici quelques exemples de ces divers cas : Diamylène : mes. 1 596,2; calc. 1 598; — Diméthyldiacétylène : mes. 848^{Cal},3; calc. 851 Cal.

Ces résultats nous conduisent pour les *carbures cycliques* à une conclusion très importante au point de vue de leur constitution ; si on adopte les formules de Kékulé (avec liaisons multiples) le calcul conduit à des résultats différents de ceux qu'il donne quand on admet les formules Claus (liaisons simples ou diagonales) ; or, justement, les résultats expérimentaux s'accordent au mieux avec ces derniers pour toute la série des carbures cycliques; il faut donc admettre que les formules Claus doivent être préférées aux formules Kekulé. En voici quelques exemples :

	Mesuré.	Kékulé. Calculé.	Claus. Calculé.
	Cal	Cal	Cal
Benzène	776,9	781	777
Phénanthrène	1700,4	1659	1703

on peut encore trouver ici une formule représentative; on voit facilement en effet que

$$C_2=463m+314=115,75n+82,5, \quad (2)$$

m étant le numéro d'ordre du carbure ($m=1,2,3\ldots$), et n son nombre d'atomes de C ($n=6,10,$ etc..).

Nous avons remarqué qu'on peut ramener les deux formules (1) et (2) à une seule en mettant le carbure sous la forme C^xH^y; dès lors on a en effet pour les carbures acycliques saturés, en désignant par z leur chaleur de combustion :

$$C_1=z=f(C^xH^y)=102n+\frac{55}{2}(2n+2)=102x+\frac{55}{2}y,$$

pour les carbures cycliques, on a également

$$C_2 = z = f(C^xH^y) = 463m + 314 = 102(4m+2) + \frac{55}{2}(2m+4) = 102x + \frac{55}{2}y$$

puisque dans ce cas $x = 4m + 2$ et $y = 2m + 4$; donc la chaleur de combustion z d'un carbure sans liaison multiple C^xH^y est représentée par

$$z = 102x + \frac{55}{2}y, \qquad (\alpha)$$

et cette formule s'applique aux carbures cycliques.

Cette formule qui équivaut aux relations (1) et (2) s'étend également aux carbures cycliques à chaînes latérales saturées ainsi qu'aux cyclanes ; en un mot elle est générale et correspond à tous les carbures qui ne sont ni éthyléniques ni acétyléniques. En voici quelques exemples, choisis parmi les 42 cas que l'on pourrait citer :

	Mesuré. Cal	Calculé. Cal
Heptane	1152,3	1154
Eikosane	3182,3	3192
Anthracène	1707,6	1703
Rétène	2325,2	2331
Propylbenzène	1248,6	1248
Hexaméthylbenzène	1712,2	1719
Diphénylméthane	1655,7	1656
Tétraphénylméthane	3104,1	3100
Hexahydrobenzène	944	942
Dihydrobenzène	832	832

Toutefois le triméthylène fait exception ; la valeur calculée est en défaut de 36 Cal. ; on ne connait pas la chaleur de combustion du tétraméthylène et par suite on ne peut comparer les deux valeurs ; mais pour les dérivés du pentaméthylène l'accord est satisfaisant, car on a :

	Mesuré. Cal	Calcule. Cal
Méthylpentaméthylène	945,7	942

En modifiant légèrement la formule (α), on l'adapte aux carbures acycliques non saturés et aux carbures cycliques à chaînes latérales non saturées, il suffit, en effet, de l'écrire :

$$z = 102x + \frac{55}{2}y + K,$$

pour que avec les conventions

K = 28 Cal.	elle représente	les carbures	monoéthyléniques.
K = 57	—	—	monoacétyléniques.
K = 74	—	—	diacétyléniques, etc.

	Mesuré. Cal	Calculé. Cal
Par ex. : diméthyldiacétylène.	848,3	851 (102 × 6 + 55 × 3 + 74)
naphtyléthylène	1521,2	1527
térébenthène	1490	1488

Sur les 20 cas examinés, le camphène et le menthène font exception; (le calcul donne environ 20 Cal. en trop). La formule

$$z = 102x + \frac{55}{2}y + \mathrm{K}\ (\beta), \qquad (\mathrm{K} = 0 \text{ Si carbures saturés}).$$

est donc générale et comprend tous les carbures, à de très rares exceptions près, nous allons voir qu'elle s'adapte à leurs composés oxygénés quand on y introduit un autre terme correctif.

Dérivés oxygénés des carbures.

L'un quelconque de ces corps $C^xH^yO^p$ peut être considéré comme un carbure C^xH^y qui aurait subi un commencement de combustion affectant diversement les C et les H; la chaleur de combustion doit donc avoir diminué d'une quantité φ variable avec le nombre et la nature des éléments atteints par la combustion, c'est-à-dire avec la fonction qui est apparue par suite de l'introduction de l'oxygène dans la molécule; on doit donc pouvoir trouver une formule générale telle que

$$z = 102x + \frac{55}{2}y - \Sigma p\varphi, \qquad (7)$$

il est possible, en effet, de déterminer pour chaque fonction une valeur caractéristique φ telle qu'en la faisant figurer dans (7), cette relation donne la chaleur de combustion du composé envisagé; ainsi par exemple pour tous les acides $\varphi = \frac{106}{2}$ et on a en très grand nombre les comparaisons du genre des suivantes :

	Mesuré. Cal	Calculé. Cal
Acide isobutylacétique	837,5	835
— benzoïque.....	772,9	773
— diméthylsuccinique	674,5	675
— camphorique (moy.).....	1248	1248
— campholique	1409,2	1409
— phtalique (moy.).....	770,4	769
— tricarballylique.....	515	514

De même pour toutes les autres fonctions oxygénées.

Toutefois quand on applique la relation (γ) au calcul des chaleurs de combustion des composés oxygénés à molécule non saturée, on trouve des résultats toujours trop faibles et on est obligé de faire intervenir un nouveau terme de correction K′ analogue à K de la formule β et qui dans presque tous les cas lui est lié par l'égalité $K' = K - 12$; il n'y a d'exceptions que pour le cas des alcools tertiaires où $K' = K - 8$ et pour celui des anhydrides d'acides où $K' = K - 24$.

La formule définitive devient donc, pour le composé $C^xH^yO^p$:

$$z = f(C^xH^yO^p) = 102x + \frac{55}{2}y - \Sigma p\varphi + K, \qquad (\delta)$$

les différents φ conservant leur valeur propre même quand le corps possède simultanément plusieurs fonctions identiques ou différentes.

Ces diverses valeurs de φ se déduisent de la valeur adoptée comme appoint des divers « groupes fonctionnels »; c'est-à-dire des groupes qui restent, quand, dans une molécule oxygénée on a isolé les « groupes élémentaires » $(c - c)$, $(c^2 = c^2)$ ... $(c - H)$. Ces groupes fonctionnels sont par exemple $c - OH$ pour les alcools, $c - O - c$ pour les éthers oxydes, $c^3 \lessdot^{O}_{OH}$ pour les acides, etc.; or on est amené à attribuer à chacun d'eux une valeur d'appoint fixe, par exemple : 8 Cal. pour les alcools primaires ou secondaires; 18 Cal. pour les éthers oxydes; — 2 Cal. pour les acides, etc. La valeur des φ s'en déduit aisément, comme le montrent les exemples suivants :

$$\varphi\,(\text{alc. primaires}) = \frac{102}{4} + \frac{55}{2} - 8 = 45\ \text{Cal.}$$

$$2\varphi\,(\text{acides}) = 3 \cdot \frac{102}{4} + \frac{55}{2} + 2 = 106\ \text{Cal., etc...}$$

L'application de la formule δ à un composé $C^xH^yO^p$, repose sur le tableau des valeurs suivantes de K et de φ :

	Composé saturé.	Monoéthylénique.	Monoacétylénique
$p = 0$. Carbures.....	$K = 0$	$K = 28^{Cal}$	$K = 57^{Cal}$
$p \neq 0$. Comp. oxygéné.....	$K = 0$	$K = 16$	$K = 45$

Sauf pour les exceptions signalées plus haut.

Valeurs de φ.

$\left\{\begin{array}{l}\varphi_1 = 45 \text{ Cal. Alcools primaires et secondaires.}\\ \varphi'_1 = 51 \text{ Cal. Alcools tertiaires, phénols, naphtols, etc...}\end{array}\right.$

$\varphi_2 = 33$ Cal. Éthers oxydres et acétols.

$\varphi_3 = 39$ Cal. Aldéhydes; $\varphi'_3 = 45$ Cal. cétones et hydrates de carbone.

$\varphi_4 = 51$ Cal. Quinones; $\varphi'_4 = 0$ anthraquinones, etc...

$\varphi_5 = \frac{106}{2}$ Cal. Acides.

$\varphi_6 = \frac{141}{3}$ Cal. Anhydrides d'acides.

$\varphi_7 = \frac{90}{2}$ Éthers-sels et anhydrides internes d'acides alcools.

La comparaison des résultats expérimentaux au nombre de 450 environ et des résultats calculés d'après ces conventions, montre que l'approximation donnée par le calcul est, dans 65 0/0 des cas, supérieure et souvent de beaucoup à 1/200, que dans 20 0/0 des cas elle est comprise entre 1/100 et 1/200, et que dans 15 0/0 des cas elle est inférieure à 1/100; dans cette dernière catégorie se rangent les premiers termes de séries, comme l'alcool méthylique, l'acide formique, l'acide oxalique, etc. dont la chaleur de combustion mesurée surpasse de 5 à 10 Cal. la valeur calculée; ainsi que les composés dont le nombre de fonctions identiques ou différentes dépasse 4 ou 5, pour lesquels les résultats expérimentaux sont inférieurs aux résultats calculés, l'écart augmentant au fur et à mesure que le nombre des fonctions s'accroît.

Le détail de ces comparaisons qu'il serait trop long de donner ici, paraîtra dans divers autres recueils, mais voici un certain nombre d'exemples pris dans chaque série de composés.

Alcools primaires et secondaires.

K = 0.

	Mesuré. Cal	Calculé. Cal
Caprylique	1262,1	1266
Érythrite	502,6	503
Benzylique	891,8	899
Isoamylique	796	795
Rhamnose	718,5	717
Camphol (moy.)	1472,6	1470

K = 1.

Allylique	442,7	442
Éthylvinylcarbinol	753,2	756

Alcools tertiaires, phénols, naphtols, etc...

K = 0.

Triméthylcarbinol	633,6	632
Diphénols (moy.)	684,7	675
Hydrophénanthrènequinone	1604,3	1601
Crésol (moy.)	882,9	883
Naphtol (moy.)	1189,2	1189
Dioxydinaphtylméthane	2477,4	2480.

K =|= 0.

Allyldiméthylcarbinol	914	915

Éthers oxydes et acétals.

K = 0.

Éther diéthylique	651,7	650
— éthylphénylique	1057,2	1058
— diméthylrésorcylique	1023	1025
Formal diéthylique	773,75	774
Acétal diéthylique	930,3	931
Diformal érythrite	744,6	755

K =|= 0.

Safrol	1244,7	1245
Bételphénol	1286,9	1282
Méthyleugénol	1459,4	1457
Asarone	1576,8	1581

Aldéhydes, cétones et hydrates de carbone.

K = 0.

Acétaldéhyde	279,1 (liq.)	275
Ald. benzoïque	841,7	840
Diméthylcétone	426,9	426
Carvol	1374	1376
Aldol	546,9	544
Vanilline	914,7	915
Benzophénone	1558	1556
Camphre	1414,5	1415
Galactose	783,9	784
Maltose	1350,7	1346

Quinones. — Cette série présente des particularités assez curieuses, puisque l'anthraquinone se différencie des quinones à

poids moléculaire moindre; nous avons été amené à adopter les schémas analogues à

sans doubles liaisons dans le noyau et à prendre pour ç la valeur $\frac{51^{Cal}}{2}$ par atome d'oxygène; pour le cas de l'anthraquinone et des termes supérieurs, on prend $\varphi' = o$; ce n'est pas d'ailleurs la seule particularité, car l'application de la formule δ ne donne pour les oxyanthraquinones que des résultats peu satisfaisants, elle est ici en défaut.

	Mesuré. Cal	Calculé. Cal
Benzoquinone	658,4	646
Thymoquinone	1274,6	1274
Naphtoquinone (moy.)	1107,5	1107
Anthraquinone	1548	1546
Rétènequinone	2158	2164
Dioxyanthraquinone	1452,7	1446

Acides (voir les résultats donnés plus haut).

K = 0.

Acétique	209,4	208
Heptylacétique	1309,5	1307
Méthylmalonique	362,5	361
Éthylpropylmalonique	989,9	989
Benzylmalonique	1085,9	1083
Diméthylbenzoïque	1085,2	1087
Naphtoïque (moy.)	1230,5	1236
Tétrahydrophtalique (moy.)	882,2	881

K = |= 0.

Tiglique	626,6	630
Sorbique	728,9	730
Camphique (moy.)	1364,6	1370
Oxybenzoïque (moy.)	730	732
Anisique	895,2	897
Pentaméthylènedicarbonique	776	777
Mésaconique	478,8	479
Phénylpropiolique	1023,7	1022
Acétylènedicarbonique	306,2	298
Diméthyldioxyadipique	897,9	899
Benzallévulique	1414,1	1419
Pyromucique	493,8	497

Anhydrides d'acides.

K = 0.

Acétique	431,9	432
Camphorique	1262,1	1264

K =|= 0.

Itaconique	481,8	482
Diphénylmaléique	1770,1	1770

Éthers-sels et anhydrides internes d'acides alcools.

K = 0.

Acétate d'éthyle	537	538
Tétrahydrophtalate de méthyle	1226,8	1225
Tartrate diméthylique (moy.)	618,8	617
Anhyd. glycolique	167,4	169
Benzoate de phényle	1511,3	1511
Oxybenzoate de butyle	1366,3	1366
Acétylacétate d'éthyle	753,6	752
Anhyd. mannonique (moy.)	617,7	617

K =|= 0.

Fumarate de méthyle	662,8	662
Cinnamate de méthyle	1213,6	1215
Acétate d'eugényle	1498,5	1499
Benz. de bételphénol	2065,4	2065

Le tableau des valeurs de φ et de K justifié par les résultats que nous venons de résumer, permet étant donné un composé oxygéné de composition connue, d'avoir des indications très utiles au sujet de ses diverses fonctions si on connaît sa chaleur de combustion moléculaire.

L'application de la formule (δ) présente parfois moins d'avantages, surtout dans les cas compliqués de plusieurs liaisons multiples accompagnant une fonction oxygénée, que celle de la méthode de calcul basée sur la totalisation des appoints dus aux « groupes élémentaires » et aux « groupes fonctionnels »; aussi pour permettre l'emploi de cette dernière méthode, nous donnons ici la valeur f correspondante à chacun des « groupes fonctionnels, » en employant les mêmes notations que pour les φ. (Les φ et les f se déduisent les uns des autres).

$$f_1(c-OH) = 8^{Cal}, \quad f'_1(c-OH) = 2^{Cal}, \quad f_2(c-O-c) = 18^{Cal},$$

$$f_3(c^2=O) = 12^{Cal}, \quad f'_3(c^2=O) = 6^{Cal}, \quad f_4(c^2=O) = 13^{Cal},$$

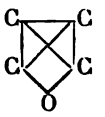
$$f_5\left(c^3\begin{matrix}\diagup\!\!\!\diagup O\\ \diagdown OH\end{matrix}\right) = -2^{Cal}, \quad f_6\left(c^3\begin{matrix}\diagup\!\!\!\diagup O \quad O \diagdown\!\!\!\diagdown\\ \diagdown -O- \diagup\end{matrix}c^3\right) = 12^{Cal}, \quad f_7\left(c^3\begin{matrix}\diagup\!\!\!\diagup O\\ \diagdown O\end{matrix}-c\right) = 12$$

Jointes aux valeurs fondamentales $f(c-c)=51$ Cal., etc.; celles-ci donnent tous les éléments nécessaires au calcul.

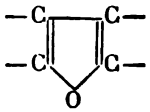
Il est bien entendu que quand un composé renferme une liaison multiple et une fonction, il faudra, après avoir fait le total des appoints, retrancher 12 Cal. sauf si la fonction est un alcool tertiaire, auquel cas on doit retrancher 6 Cal., et si la fonction est un anhydride d'acide non saturé, auquel cas, la quantité à retrancher sera 24 Cal.; par exemple :

Acétate d'eugényle.....	1498,5	1502 (=130+12.51+14.53+18+12−12)
Allyldiméthylcarbinol ...	914	913 (=130+4.51+11.53+2−6)
Anhydride itaconique ..	481,8	483 (=130+3.51+4.53+12−24)

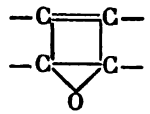
Quand le composé possède plusieurs liaisons multiples et des fonctions, le nombre de ces cas étant très restreint, il ne m'a pas été possible de donner une règle générale; tantôt il faut faire porter l'influence de la première liaison multiple sur l'appoint du groupe fonctionnel (c'est-à-dire retrancher 12 Cal.) en conservant au groupe correspondant à la 2e liaison multiple sa valeur régulière (130 ou 210 Cal.) c'est le cas du diallylméthylcarbinol, calc., 1202 Cal.; mes., 1201Cal,4; tantôt, l'influence de la première liaison multiple se porte sur la seconde (c'est-à-dire conduit à retrancher 40 Cal.) et ne se fait pas sentir sur l'appoint des groupes fonctionnels; c'est le cas du furfurol et de l'acide pyromucique. Pour ces 2 composés, les formules dérivées de



sont inadmissibles car elles donnent respectivement les valeurs calculées, 548 et 481 Cal.; mesurées, 559Cal,8 et 493Cal,8; tandis que les formules correspondant à



ou à



conduisent toutes les deux aux mêmes résultats calculés :

564 Cal. et 497 Cal.

qui, par leur concordance avec les valeurs expérimentales, font rejeter le premier schéma en faveur de l'un ou l'autre des deux derniers.

III. — La formule générale

$$z = 102x + \frac{55}{2}y - \Sigma p\varphi + K,$$

pour représenter la chaleur de combustion sous pression constante d'un composé quelconque $C^xH^yO^z$ pris dans son état actuel comporte un certain nombre de conclusions générales dont voici les plus importantes.

1° La persistance des facteurs numériques 102 et $\frac{55}{2}$ contient la loi de l'homologie et celle de l'isomérie;

2° z ne dépend que du nombre x d'atomes de carbone et du nombre y d'atomes d'hydrogène; il reste indépendant du nombre de liaisons simples v_1 que les atomes de carbone échangent entre eux et du nombre de liaisons r qui s'établissent entre les C et les H; or ces nombres varient d'un composé à l'autre, par exemple quand on passe de l'hexane normal à l'hexahydrobenzène, puis au benzène ou bien quand on passe de l'oxyde de méthyle à l'alcool éthylique, il faut donc en conclure que l'appoint thermique de ces sortes de liaisons est nul : $v_1 = 0$, $r = 0$; en d'autres termes qu'*aucune énergie n'est mise en jeu quand il s'établit une liaison simple entre 2 atomes de carbone différents ou une liaison entre C et H.* Les atomes de C et d'H nous apparaissent donc comme *thermiquement isolés les uns des autres*, chacun d'eux apportant à la chaleur de combustion du composé qu'il contribue à former un appoint invariable :

102 Cal. par atome de carbone (C = 12),

$\frac{55}{2}$ Cal. par atome d'hydrogène (H = 1),

ces deux quantités représentent ce que Thomsen avait appelé la chaleur de combustion γ de l'atome de carbone supposé isolé, et la chaleur de combustion ω de l'atome d'hydrogène supposé isolé; il avait admis :

$$\gamma = 135^{Cal},34, \qquad \omega = 18^{Cal},89, \qquad v_1 = 14^{Cal},200, \qquad r = 15 \text{ Cal.}$$

On voit combien ces valeurs diffèrent de celles que nous sommes amené à adopter.

$$\gamma = 102 \text{ Cal.}, \qquad \omega = \frac{55}{2}, \qquad v_1 = 0, \qquad r = 0.$$

3° Nous avons admis

$$f(c^2 = c^2) = 130 \text{ Cal.}, \qquad f(c^3 \equiv c^3) = 210 \text{ Cal.}$$

et justifié ces conventions, on peut les écrire

$$\gamma + v_2 = 130 \text{ Cal.} \qquad \text{et} \qquad 1{,}5\gamma + v_3 = 210 \text{ Cal.},$$

d'où on tire

$$v_2 = -28 \text{ Cal.}, \qquad v_3 = -57 \text{ Cal.}$$

Donc l'énergie mise en jeu quand il s'établit entre deux atomes de carbone différents une double ou une triple liaison n'est pas nulle; il se produit alors un emprunt d'énergie, qui se traduit dans le composé formé, par l'existence d'une surcharge susceptible de se libérer par ex. au moment de la combustion totale; elle atteint 28 Cal. pour les composés monoéthyléniques et 57 Cal. pour les composés monoacétyléniques.

4° *Chaleur de vaporisation du carbone, chaleur de formation des molécules de carbone et d'hydrogène à partir de leurs atomes respectifs.*

Les trois valeurs

$$v_1 = 0, \qquad v_2 = -28 \text{ Cal.}, \qquad v_3 = -57 \text{ Cal.},$$

donnent facilement par extrapolation $v_4 = -3.28$ Cal. environ ce qui revient à dire que quand 2 atomes de carbone isolés échangent entre eux leurs quatre valences, pour donner par conséquent le complexe $c \equiv c'$ ou C^2, c'est-à-dire la molécule de carbone-vapeur, il y a emmagasinement de 74 Cal. environ; la chaleur de combustion de ce complexe est donc: $2\gamma + 74 = 288$ Cal.

On arrive naturellement au même résultat par l'extrapolation des formules:

$$f(c - c) = 51 \text{ Cal.}, \qquad f(c^2 = c^2) = 130 \text{ Cal.}, \qquad f(c^3 = c^3) = 210 \text{ Cal.},$$

qui donnent $f(c^4 \equiv c^4) = f(C \equiv C) = 288$ Cal, c'est-à-dire que la chaleur de combustion du carbone molécule est de 288 Cal., pour 24 gr. La chaleur de combustion du carbone diamant étant 94[illegible] pour 24 gr., la chaleur de vaporisation (qu'on appelle parfois de dépolymérisation) du carbone diamant est de 100 Cal. env. pour 24 gr. (pour le graphite elle est voisine de cette valeur). M. Berthelot a donné la valeur 2×44 Cal. pour minimum de cette quantité. (*Ann. Chim. et Phys.* (4) t. 9, p. 475).

Nous avons dit que l'atome de C thermiquement isolé dans les composés organiques donne un appoint de 102 Cal. soit 204 Cal. pour 24 gr.; or, une molécule de carbone-vapeur en brûlant dégage 288 Cal.; c'est donc qu'au moment où les 2 atomes se sont réunis

pour former cette molécule, il y a eu emmagasinement de 84 Cal.; *donc la chaleur de formation d'une molécule-vapeur de carbone à partir de 2 de ses atomes pris dans l'état où ils sont dans les composés organiques est de — 84 Cal.*

Le même raisonnement appliqué à l'hydrogène montre que la *chaleur de formation de la molécule d'hydrogène à partir de ses 2 atomes constituants supposés isolés est de 14 Cal. pour 2 gr.* (— 69 Cal., + 55 Cal).

Sur le calcul des chaleurs de formation. — Les chaleurs de formation se déduisent des chaleurs de combustion des éléments C diamant et hydrogène ($94^{Cal},3$ et 69^{Cal}); elles seraient donc données par

$$F(C^xH^yO^z) = 94,3\,.\,x + \frac{69}{2}y - \left(102x + \frac{55}{2}y - \Sigma p\varphi + K\right),$$

$$F(C^xH^yO^z) = -7,7\,.\,x + 7y + \Sigma p\delta - K.$$

Cette formule permet d'énoncer quelques conclusions; ainsi p. ex. si on envisage les carbures saturés, $\Sigma p\varphi - K = O$, la chaleur de formation est donnée par

$$F(C^nH^{2n+2}) = 6,3n + 14,$$

elle va donc en augmentant au fur et à mesure qu'on s'élève dans la série; égale à $20^{Cal},3$ pour le premier terme, elle s'augmente de $6^{Cal},3$ quand on passe d'un terme au suivant; or, l'expérience montre que la chaleur de formation du méthane est de $18^{Cal},9$ et qu'elle augmente en moyenne de $6^{Cal},18$ d'un homologue au suivant.

Pour les carbures cycliques, on a de même $\Sigma p\varphi - K = O$ et par suite:

$$F(C^{2m+2}H^{2m+4}) = -16,8m + 12,6,$$

m représentant le numéro d'ordre du carbure. Si $m = 1$ (benzène), on a une valeur négative $-4^{Cal},2$; or, la chaleur de formation mesurée du benzène liquide est $-4^{Cal},1$, d'un terme à l'autre, la chaleur de formation diminue théoriquement de $16^{Cal},8$; or, l'expérience montre en effet que la diminution moyenne est, $16^{Cal},9$, à savoir 1/3 (18,7 + 19,6 + 12,4).

On généralisait facilement ces remarques pour toutes les séries de composés satisfaisant à la relation $\Sigma p\varphi - K =$ constante.

Il semblerait donc que la formule se prête bien au calcul des chaleurs de formation, mais quand on tente ce calcul, les résultats mesurés diffèrent notablement de ceux que l'on trouve; ceci

n'a rien d'étonnant; on sait, en effet, que l'erreur absolue faite sur les chaleurs de combustion et qui donne pour ces quantités une erreur relative souvent très faible, se reporte intégralement sur les chaleurs de formation; or, ces dernières sont généralement faibles, et, par suite l'erreur relative devient très importante; cela explique les écarts observés.

Dans la tentative que Thomsen avait faite, il donnait une formule pour calculer les chaleurs de formation, mais il avait eu bien soin de les rapporter, non pas au carbone-diamant ou au carbone-graphite, mais au carbone supposé isolé, ce qui revenait à augmenter artificiellement de $38^{Cal},38$ par atome de carbone la chaleur de formation des composés organiques, l'erreur absolue constante perdait ainsi en valeur relative, et l'accord pouvait paraître satisfaisant.

On pourrait ici rapporter les chaleurs de formation, non pas au carbone-diamant, mais à la molécule de carbone-vapeur avec la valeur 288 Cal. ce qui reviendrait à ajouter à toutes les chaleurs de formation $\frac{100}{2}$ Cal. par atome de carbone, mais cet artifice ne servirait pas à grand'chose et nous nous en tiendrons au calcul des chaleurs de combustion puisque c'est par la mesure de ces quantités qu'on aborde, en général, l'évaluation de la chaleur de formation des composés organiques.

Dans un autre mémoire, nous ferons connaître pour les composés azotés des résultats du même genre.

N° 42. — Sur la poudre d'aluminium et l'oxydation de l'aluminium; par M. E. KOHN-ABREST.

L'aluminium ne semble pas jusqu'à présent avoir été suffisamment étudié au point de vue de ses affinités chimiques.

Il est certain que dans les conditions ordinaires l'aluminium pur ne subit pas d'altérations appréciables. Il n'en est pas moins vrai que l'oxydabilité de ce métal est extrême.

Une expérience déjà ancienne de Jehn (*D. ch. G.*, 1875) montre que le contact avec une trace de mercure suffit pour déterminer une abondante et magnifique efflorescence due à l'oxydation de l'aluminium. Le Bon a étudié avec quelques détails cette réaction. Nous y reviendrons plus tard.

Deville, Dumas, Ditte, Moissan, Riche, Hugounencq, Balland et tous les nombreux chimistes ayant eu à étudier ce métal ont cons-

taté la facilité avec laquelle il s'oxyde en présence de quantités faibles de fer et de silicium. Ce sont en effet les principales impuretés de l'aluminium. Il se forme de véritables noyaux d'alumine, dans certaines conditions, aux endroits où le métal cesse d'être homogène.

Les progrès de l'industrie ont permis de préparer des métaux suffisamment purs pour que les attaques causées par l'eau, les chlorures, les alcalis et les mélanges alimentaires divers soient relativement faibles.

Mais si, au point de vue théorique, on vient à étudier les affinités chimiques de ces métaux relativement purs, lorsqu'ils sont *sous forme de poudre*, l'inattaquabilité de l'aluminium est loin d'être la même. Il y a lieu de présenter quelques observations : elles feront l'objet de ce travail.

Poudre d'aluminium.

La poudre d'aluminium se prépare industriellement en soumettant à chaud le métal pur à des traitements mécaniques.

La plupart de ces poudres renferment une certaine proportion de matières grasses.

Lorsqu'on vient à traiter la poudre d'aluminium dégraissée à l'éther, par de l'acide chlorhydrique, elle s'y dissout en presque totalité. Le résidu insoluble, constitué d'après certains auteurs par du carbone, du silicium et des traces d'aluminium, n'atteint qu'environ 0,6 0/0 de la masse totale.

Le dosage de l'aluminium en liqueur chlorhydrique par précipitation à l'ammoniaque ne donne guère plus de 94 0/0 d'aluminium total et de fer.

La différence se trouve constituée par de l'oxygène, en grande partie du moins. C'est ce que nous avons pu démontrer par différents procédés.

Procédés de dosage rapide de l'aluminium métallique renfermé dans la poudre.

1° ***Par pesée de l'hydrogène dégagé lors de l'attaque par l'acide chlorhydrique.*** — Dans un ballon de 500 cc. muni d'un bouchon avec entonnoir à robinet et communiquant, d'une part, avec un appareil à gaz carbonique pur et de l'autre avec des tubes desséchants à ponce sulfurique et un tube contenant de l'oxyde de cuivre chauffé au rouge sombre, on met 0,500 à 1 gr. de substance pesée et enfermée dans une feuille de papier à cigarettes.

On ajoute un peu d'eau et on ferme. Après avoir balayé l'air au moyen du courant d'acide carbonique, il ne reste plus qu'à produire l'attaque par l'acide chlorhydrique au tiers, versé par l'entonnoir. Pendant l'attaque (fort rapide du reste, en échauffant avec un bain-marie), on arrête autant que possible le courant de gaz carbonique, celui-ci servira à balayer l'hydrogène à la fin de l'opération.

L'hydrogène réduit l'oxyde de cuivre, l'eau formée est recueillie dans un tube à ponce sulfurique taré.

En admettant le poids atomique de l'aluminium : 27, il se trouve que 1 gr. d'aluminium donne 1 gr. d'eau.

Au moyen d'un robinet à trois voies placé sur le trajet, on peut réoxyder dans l'air le cuivre et sécher le tube s'il y a lieu.

Tube taré. — Le tube doit être taré étant rempli d'acide carbonique et pesé les deux extrémités fermées. Un deuxième tube à ponce devra être mis à sa suite pour prévenir l'accès de l'humidité atmosphérique dans le tube taré.

Une même substance nous a donné en quatre opérations : 91,1, 91,28, 91,3 et 91,67 0/0.

Cet appareil une fois installé peut donner des résultats rapides.

2° *Dosage par réduction du sulfate ferrique.* — A. Wahl a indiqué (*Chem. Soc.* et *Chem. Ind.*, janvier 1897) un procédé de dosage élégant et rapide de la poudre de zinc établi sur la réduction du sulfate ferrique par cette poudre.

Nous avons cherché à appliquer à l'aluminium le principe de cette méthode.

La réaction serait la suivante :

$$3Fe^2(SO^4)^3 + 2Al = Al^2(SO^4)^3 + 6FeSO^4.$$

On en déduit que 1 de fer correspond à 0,1607 d'aluminium.

Application. — Dans un ballon de petite taille on pèse 5 décigr. de poudre métallique. Après addition de 20 gr., c'est-à-dire d'un large excès, de sulfate ferrique sans action sur le permanganate, on ajoute pour délayer environ 50 cc. d'eau.

On ferme le ballon avec un bouchon traversé par deux tubes convenablement disposés pour qu'un courant d'acide carbonique barbote dans la masse pendant toute l'opération.

La réduction ne se faisant qu'à chaud, on met le ballon au bain-marie. Au bout d'une heure, la poudre d'aluminium a disparu et le sulfate ferrique est presque complètement dissous.

Après refroidissement rapide dans le courant d'acide carbonique, on achève de dissoudre et on acidule en ajoutant 20 cc. d'acide sulfurique concentré. Il ne reste plus qu'à diluer à 250 cc. et à doser le sel ferreux sur une partie connue du liquide au moyen d'une solution titrée de permanganate de potassium.

Avec une solution de permanganate contenant, par exemple, 3gr,163 par litre, 1 cc. correspond à 0,00062968 d'aluminium.

Il vaut mieux opérer avec des solutions de permanganate plus concentrées.

Nos essais nous ont donné une moyenne de 91,4 0/0 d'aluminium, résultat concordant avec l'autre procédé.

Mais nous avons dit qu'il existe dans l'échantillon des impuretés : ce sont surtout du silicium et du fer.

Il est possible de se rendre compte que seul le fer intervient en tant que cause d'erreur. On peut, en effet, admettre qu'il existe à l'état métallique et donne lieu par conséquent à un dégagement d'hydrogène dans le premier procédé de dosage, et à une réduction du permanganate dans le second. Il en est tout à fait autrement du silicium dans la poudre d'aluminium. Quelques observations sont nécessaires à ce sujet.

Etat du silicium dans la poudre d'aluminium.

Le silicium est un corps pouvant exister sous trois états différents : état amorphe, état cristallisé et état graphitoïde. La forme amorphe est, d'après Deville (*Ann. Chim. Phys.*, (3), t. **49**, p. 68), oxydable dans l'air chaud, et n'est dissoute que dans l'acide fluorhydrique. Les deux autres formes très stables sont également inattaquables par les acides autres que le mélange d'acides fluorhydrique et azotique (Deville).

Dans la poudre d'aluminium traitée par l'acide chlorhydrique dilué à chaud, on observe un très faible résidu insoluble. Il se peut que ce résidu renferme du silicium graphitoïde. On sait que Sainte-Claire-Deville en électrolysant le chlorure sodico-aluminique constata l'existence de silicium graphitoïde dans le métal. Ce silicium provenait des électrodes en charbon siliceux qui, au contact de l'aluminium à chaud, introduisait du silicium dans l'aluminium.

Mais cette quantité faible de silicium graphitoïde insoluble dans les acides ne représente pas la totalité du silicium contenu. En effet, lorsqu'on évapore à sec la solution chlorhydrique filtrée, comme nous l'avons fait, et qu'on abandonne pendant un temps suffisant à l'étuve vers 110° le résidu d'évaporation (dans une cap-

sule de platine), on insolubilise de la silice. Dans notre échantillon cette quantité équivaut à 0,608 de silicium.

Cela suffit pour démontrer qu'il y avait de la silice dans la poudre d'aluminium.

A ce propos, rappelons que Deville dit que l'aluminium silicié s'enflamme à chaud et brûle avec un éclat très remarquable. Il y a formation de silicium et de silicate d'alumine.

En résumé, le silicium existant dans la poudre d'aluminium est en très faible partie à l'état de silicium insoluble, et en majeure partie à l'état de silice. Il y a lieu de tenir compte de cette observation dans les analyses.

Recherches directes de l'alumine dans la poudre d'aluminium.

La différence entre le pour cent de l'aluminium précipité et dosé à l'état d'alumine dans une liqueur débarrassée de silice, et le pour cent du métal obtenu par un des deux procédés, donne, aux erreurs près dues au fer, au sodium etc., la quantité d'aluminium pur oxydé qui existe dans la poudre. Voici une de ces analyses.

Aluminium et fer	91.20
Alumine	5.80
Silice	1.30
Silicium graph. et insol. non dosés	0.40
Carbone	0.23
Humidité, non dosés et pertes	1.07
Total	100.00

Mais nous avons cherché à appliquer des méthodes directes, en d'autres termes, à séparer l'alumine et la silice du reste de la poudre, et, à ce sujet, nous avons entrepris différentes expériences.

Avant d'aborder ce chapitre, rappelons que M. Moissan a indiqué (Comptes rendus, t. 121, p. 794-851), un procédé permettant de doser l'alumine préexistante. Il fait passer un courant de chlore sur la substance mise dans une nacelle tarée et chauffée vers le rouge blanc dans un tube en porcelaine. L'aluminium métallique est volatilisé à l'état de chlorure et le résidu fixe pesé donne l'alumine.

Nous avons cherché à rendre insoluble l'alumine en soumettant la poudre d'aluminium à un chauffage prolongé au-dessus de 200°. Il nous a paru bon auparavant d'étudier méthodiquement l'oxydabilité de cette matière à différentes températures.

Wöhler a constaté (*Ann. der. Chem. u. Pharm.*, t. 113, p. 249) que l'aluminium battu chauffé dans l'oxygène y brûle avec vivacité. Nous avons fait cette expérience avec notre poudre et nous avons constaté qu'au rouge vif elle s'enflamme avec éclat et donne lieu à la formation d'une masse d'oxyde recouvrant des globules de métal fondu et non oxydés : la proportion de métal oxydé dans ces conditions est d'environ 50 0/0. Le fait est d'ailleurs des plus connus et a été signalé à maintes reprises. Il n'en est pas tout à fait de même pour le métal en lames ; M. Matignon dans son travail sur l'aluminothermie (*Revue générale des sciences, 15 novembre 1903*), indique que dans ce cas le métal fond sous une couche excessivement légère d'alumine qui le protège d'une oxydation ultérieure : c'est un fait que nous avons pu constater.

Que devient la poudre d'aluminium chauffée dans l'air à des températures inférieures à son point de fusion? Est-elle inaltérable au point qu'on croit généralement être l'aluminium, même en présence de certaines quantités de fer et de silicium ? Il ne le semble pas tout à fait d'après nos expériences. Voici quelques résultats :

Poudre d'aluminium à l'étuve à 100° pendant 8 jours. — Pas d'augmentation de poids.

Poudre d'aluminium à l'étuve vers 175° pendant 8 jours. — Augmentations légères et variables suivant les expériences; dans l'une d'elles pas d'augmentation, donc résultats incertains.

Dans ces conditions, ainsi que nous avons pu nous en rendre compte, il n'est possible d'insolubiliser l'alumine que très difficilement. Nous y sommes parvenu partiellement en laissant séjourner longtemps à l'étuve un tube scellé renfermant de la poudre métallique et un autre tube avec du chlorure de calcium. Le procédé n'est pas pratique.

Aluminium en poudre chauffé dans l'air vers 400°. — Oxydation très rapide. On en tire un procédé de dosage.

Expérience. — On chauffe dans un courant d'air ordinaire pendant 12 heures une nacelle tarée avec de l'aluminium en poudre :

Poids de la substance.....	0gr,3217
Augmentation due au chauffage dans l'air....	0,0263

Attribuons à de l'oxygène cette fixation, elle représente 0gr,0558 d'alumine. Reprenons après pesée la poudre d'aluminium par HCl, il reste un résidu abondant constitué par de l'alumine et de la silice

insolubilisées. Ce résidu dans cette expérience a été lavé, séché et pesé; après calcination il donne 0gr,0814 d'alumine et de silice totales.

La différence entre l'alumine totale et l'alumine due à l'oxydation constitue l'alumine (et la silice) primitivement dans la matière.

Elle atteint ici 7,7 0/0. De sorte que l'analyse de la poudre donnera :

Al et Fe métalliques.....	91.2
Silice et alumine.....	7.7

Cette insolubilisation de l'alumine peu d'ailleurs être produite dans l'hydrogène dans certaines conditions. Nous reviendrons plus amplement sur ce chapitre dans une autre partie de ce travail.

Oxydation à froid de la poudre d'aluminium.

Les travaux faits depuis Wöhler et Deville établissent l'action corrosive d'une foule de composés sur l'aluminium impur. Nous allons ajouter quelques observations nouvelles à ce sujet.

On sait que lorsqu'on met de l'aluminium en présence d'une solution de chlorure d'aluminium, il se forme un sous-chlorure. De même Berzelius a constaté l'existence d'un sous-sulfate en mettant en contact l'alumine hydratée et le sulfate d'alumine.

Nous pensons qu'il se forme un sous-oxyde d'aluminium dans certaines conditions qui sont les suivantes :

L'aluminium peut réagir nettement sur l'alumine hydratée. Voici comment :

1° Lorsque par précipitation ammoniacale on obtient de l'alumine, et que dans la liqueur renfermant par conséquent de l'ammoniaque et du chlorhydrate d'ammoniaque dilués, on met de la poudre d'aluminium, au bout de peu de temps on voit le métal disparaître complètement dans la masse gélatineuse. Celle-ci devient complètement blanche. Séchée dans le vide après filtration et lavage, la poudre obtenue ne présente à l'examen microscopique plus aucune parcelle métallique;

2° La poudre d'aluminium mise au contact au sein de l'eau, avec de l'hydrate d'alumine, ne produit au bout de 24 heures que partiellement le phénomène précédent;

3° La poudre d'aluminium en contact avec de l'alumine, dans un liquide nettement ammoniacal, mais dépourvu d'une quantité sensible de chlorhydrate, produit le même phénomène que celui décrit au paragraphe n° 1;

4° La poudre d'aluminium en présence d'alumine hydratée, au sein d'une solution étendue de chlorhydrate d'ammoniaque sans ammoniaque libre ne donne que des transformations partielles dans le même intervalle de temps;

5° La poudre d'aluminium mise dans l'eau ammoniacale, sans hydrate d'alumine, s'attaque relativement peu ;

6° Enfin la poudre d'aluminium mise dans une solution neutre de chlorhydrate d'ammoniaque ne subit également que les effets d'une transformation lente et partielle.

Il résulte de ces faits : Que la poudre d'aluminium s'oxyde au contact de l'alumine. Cette oxydation est particulièrement rapide et elle est totale dans un milieu ammoniacal.

Nous continuons ces recherches.

(Travail fait au laboratoire de toxicologie.)

N° 43. — Influence de la nature physique de l'anode sur la constitution du peroxyde de plomb électrolytique. Application à l'analyse; par **M. A. HOLLARD.**

Nous avons démontré (*Bull. Soc. chim* , 1903, t. **29**, p. 151) que le peroxyde de plomb qui se dépose sur une anode de platine *platiné*, dans une solution saline de plomb traversée par un courant, est toujours accompagné d'une notable quantité de superoxydes. En effet, le *facteur analytique* par lequel il faut multiplier le poids de peroxyde déposé pour avoir le poids de plomb correspondant est inférieur au rapport $\frac{Pb}{PbO^2} = 0{,}866$ des poids moléculaires du plomb et de son bioxyde. Ce facteur analytique varie — suivant une courbe parfaitement régulière — avec la concentration du bain en plomb; les valeurs extrêmes que nous ayons mesurées sont 0,740 et 0,861 qui correspondent à 0,01 et 10 gr. de plomb pour un volume de 300 cc. de bain.

Nous avons repris ces expériences avec les mêmes bains et la même densité de courant, mais en substituant à l'anode de platine *platiné* une anode en platine *dépoli* par un jet de sable. Le facteur analytique prend alors une valeur constante et égale à 0,853, *quelle que soit la concentration du bain en plomb*. Ce nombre étant inférieur à 0,866 indique la présence de superoxydes accompagnant PbO^2.

Ainsi avec une anode en platine *platiné* les phénomènes de suroxydation sont très fortement accusés pour de petites concentrations de plomb et peu prononcés pour de grandes concentra-

tions. Avec une anode de platine *dépoli*, au contraire, les phénomènes de suroxydation restent constants quelle que soit la concentration. Aussi bien, les dépôts se comportent différemment : avec le platine *platiné* les dépôts restent très compacts, quelle que soit la quantité de plomb; avec le platine *dépoli*, on ne peut guère déposer plus de 1 gr. de plomb à l'état de peroxyde.

Cette dernière quantité de plomb est d'ailleurs généralement suffisante en analyse; aussi nous recommandons l'emploi du platine dépoli pour l'analyse du plomb — plutôt que l'emploi du platine platiné qui exige l'usage d'une courbe pour le choix du facteur analytique.

On ne peut pas se servir de platine *poli* sur lequel le peroxyde de plomb ne tient pas.

Les tableaux suivants résument les expériences qui nous ont donné le facteur 0,853 avec le platine dépoli. Notre électrode en toile de platine sert ici d'anode.

Les conditions d'expériences du tableau I sont identiquement les mêmes que celles indiquées (*Bull. Soc. chim.*, **1903**, t. **29**, p. **151**) : le plomb est à l'état de nitrate dissous dans un excès d'acide nitrique.

Les expériences du tableau II ont eu pour objet de mesurer le facteur analytique lorsque le plomb se trouve à l'état de sulfate. A cet effet, le sulfate de plomb est dissous dans du nitrate d'ammoniaque et de l'acide nitrique, ou, plus exactement, dans le mélange suivant : 40 cc. d'ammoniaque ($d = 0{,}924$) et 67 cc. d'acide nitrique ($d = 1{,}33$). Comme pour le tableau I, le bain contient 10 gr. de cuivre à l'état de nitrate.

I. — *Solution de nitrate de plomb.*

Plomb pesé.	Facteur $\frac{Pb}{PbO^2}$.	Plomb pesé.	Facteur $\frac{Pb}{PbO^2}$.
1,0004	0,8555	0,0698	0,8477
0,5001	0,8533	0,0500	0,8532
0,2005	0,8543	0,0301	0,8551
0,1006	0,8532	0,0103	0,8483

La moyenne de ces résultats est : 0,853

II. — *Solution de sulfate de plomb.*

Plomb pesé.	Facteur $\frac{Pb}{PbO^2}$.	
0,1002	0,8579	Moyenne : 0,853
0,2999	0,8549	
0,5001	0,8507	
0,9996	0,8485	

N° 44. — Éthers nitriques des acides alcools; par M. H. DUVAL.

Dinitrate d'acide glycérique. — Pour obtenir le dinitrate d'acide glycérique, il suffit de suivre le procédé précédemment décrit dans les conditions suivantes : faire tomber goutte à goutte et en agitant 10 gr. d'acide glycérique dans un mélange de 15 gr. d'acide sulfurique concentré et d'un poids égal d'acide azotique fumant. La température tend à s'élever pendant l'éthérification mais il faut la maintenir inférieure à — 5° de préférence au voisinage de — 12°, c'est-à-dire, en somme, à la température la plus basse que l'on pourra obtenir et surtout maintenir avec un mélange de glace et de sel. Je me propose d'ailleurs dans le but d'augmenter le rendement, d'opérer à des températures plus basses en utilisant comme moyen de réfrigération le mélange d'acétone et d'acide carbonique solide. Pendant l'éthérification la solution se trouble et le dinitrate d'acide glycérique précipite; on verse le tout sur la glace et l'on recueille le précipité sur coton de verre.

Dans une première série d'opérations, la solution était extraite à l'éther, mais j'ai remarqué que l'on obtenait en même temps une plus grande quantité d'un produit huileux et que la purification devenait plus difficile. Les purifications étaient faites par des lavages à froid sauf la troisième qui fut faite à chaud comme il est indiqué plus loin.

Les analyses successives ont donné :

		Trouvé.			
	Théorie.	Produit brut et visqueux.	Produit brut solide et après 2 lavages à froid.	Après 3 lavages et 1 purification à chaud.	Après 4 purifications à chaud et cristallisation.
C.....	18.37	24.2	20.15	18.04	18.48
H.....	2.04	»	2.39	2.19	2.09
Az.....	14.28	12.6	13.7	14.15	14.46

Purification. — Le précipité est repris sur le filtre par l'éther, la solution lavée est ensuite évaporée. Le produit est dissous à quatre reprises successives dans une très petite quantité d'eau au bain-marie, puis on laisse reposer; après refroidissement on essore à fond. On reprend ensuite par une petite quantité d'éther, décante exactement puis évapore et sèche rapidement dans le vide. Dans ces opérations il faudra principalement éviter de dissoudre

le produit dans un excès d'eau, d'où il ne reprécipitait plus ou du moins, qu'avec une très grande lenteur, et surtout de trop chauffer cette solution aqueuse. On fait enfin cristalliser par dissolution dans un peu d'éther anhydre et addition de deux volumes de ligroïne puis laissant la solution s'évaporer. Le produit cristallise également bien par refroidissement d'une solution benzénique.

Propriétés. — Solide blanc, cristallisant aisément, soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, peu soluble dans le benzène froid, plus soluble à chaud, insoluble dans la ligroïne, le chloroforme, le tétrachlorure de carbone. Se décompose en fondant vers 117°, lorsqu'il y est maintenu quelques instants.

Remarques générales sur l'analyse des éthers nitriques. — Pour décomposer les vapeurs nitreuses fournies dans les analyses par les éthers nitriques, je m'étais d'abord adressé à la toile d'argent, je me suis vite aperçu que ce métal, même fortement chauffé était sans action sensible, le cuivre au contraire est très efficace, avec une colonne ayant à peine 20 centimètres et porté à un rouge franc, je n'ai jamais observé, *à la condition d'aller lentement*, aucun dégagement d'oxyde d'azote. Mais, pour satisfaire à cette condition, il faut renoncer à faire les combustions en tube ouvert, la substance s'enflammant dans le courant d'oxygène dès qu'elle est même très légèrement chauffée. En tube fermé, au contraire, on peut régler à volonté la vitesse de décomposition du produit. Pour les dosages d'azote, le plus simple est d'opérer dans un tube fermé à ses deux extrémités par un bouchon, de placer dans une nacelle la substance et, *condition essentielle*, de la recouvrir d'une couche d'oxyde de cuivre; de cette façon on est complètement maître de la vitesse de décomposition, de plus, il suffit, lorsque le dosage est terminé, de retirer tortillon d'oxyde de cuivre et nacelle, puis de faire passer un courant d'oxygène pour que le tube soit de nouveau prêt à servir. D'ailleurs, à mon avis, les dosages d'azote doivent toujours être menés avec un dégagement très lent du gaz; lorsque l'on opère rapidement on peut, d'une part, perdre de l'azote sous forme de vapeurs nitreuses absorbées par la potasse et que le cuivre n'a pu décomposer, d'autre part obtenir parmi les gaz recueillis en dehors de l'azote du protoxyde et du bioxyde d'azote une quantité plus ou moins grande d'oxyde de carbone provenant d'une combustion incomplète. Ce dernier fait est beaucoup moins rare qu'on pourrait le croire.

Il est un cas cependant où le cuivre ne donne pas des résultats entièrement satisfaisants, c'est lorsqu'il s'agit de comburer des

dérivés halogénés, qu'il s'agisse d'ailleurs ou non d'éthers nitriques. On ne peut, en effet, éviter que le sel cuivreux ne soit entraîné par le courant gazeux fort avant dans le tube à ponce sulfurique, ce qui entraîne forcément une erreur en excès pour l'hydrogène; de plus pour chasser l'halogène, il faut ou bien griller très longtemps et à haute température l'oxyde de cuivre, ou bien encore réduire le tout par l'hydrogène et oxyder ensuite, procédé qui est encore le plus rapide.

En résumé, l'analyse des éthers nitriques, qui vu leur constitution brûlent nécessairement avec une grande facilité, n'offre aucune difficulté spéciale à la condition d'opérer les combustions en tubes fermés et les dosages d'azote dans une nacelle où l'on aura recouvert la substance d'une bonne couche d'oxyde de cuivre.

(Institut de chimie appliquée de la Faculté des sciences de Paris.)

N° 45. — Sur les éthers nitriques des acides-alcools; par M. H. DUVAL.

Nitrate d'acide lactique. — En 1873, Henry décrivit l'acide nitrolactique; il le préparait directement en nitrant l'acide lactique libre, et obtenait ainsi un composé peu soluble qu'il lavait avec son volume d'eau; il trouve la préparation délicate et le produit se décompose avec le temps à la température ordinaire. Reprenant cette expérience, je n'eus pas le résultat attendu; les analyses me fournirent, en effet, pour deux acides nitrolactiques différents. Trouvé : C, 30.11 et 32.58; H, 3.85 et 4.43; N, 9.37 et 7.52 — théorie pour CH^3-$CHONO^2$-CO^2H : C, 26.66; H, 3.70; N, 10.37 — théorie pour l'anhydride CH^3-$CHONO^2$-CO-$OCH(CH^3)$-CO^2H : C, 34.78; H, 4.34; N, 6.76.

Je cherchai alors si la température à laquelle on effectue l'éthérification ne pouvait pas intervenir; je remarquai d'abord que le mélange nitrant employé n'oxyde l'acide lactique qu'au-dessus de 70°, vers 72-75°, mais que pourtant si l'on maintient quelque temps cette température de 70°, le produit finit par se décomposer, et cette décomposition continue ensuite si on laisse la température s'abaisser lentement et se poursuit même alors jusqu'à la température ordinaire. Deux essais d'éthérification faits vers 0° et vers 70° donnèrent pour l'azote 8,76 et 8,71; ce n'était donc pas de ce côté qu'il fallait diriger les recherches.

Wislicenus a montré, en 1872, que l'acide lactique sirupeux est

un mélange en proportions fort variables d'eau, d'acide lactique, d'anhydride lactique et de lactide. Comme d'une part l'anhydride et le lactide sont facilement extraits par l'éther, et que, d'autre part, l'anhydride peut s'éthérifier, je pouvais me trouver, après extraction à l'éther, en présence de quatre composés, à savoir l'acide nitrolactique, l'anhydride lactique, l'anhydride nitrolactique et le lactide. Il ne me restait donc plus qu'à m'adresser soit à l'acide lactique pur et cristallisé, décrit en 1895 par MM. Kraft-Dyës, mais dont la préparation et la conservation sont délicates, soit à l'acide lactique suffisamment étendu d'eau, soit enfin à un sel de l'acide lactique, l'anhydride ne formant pas de sels stables.

Effets de la dilution. L'acide lactique employé pour cette étude est l'acide du commerce placé pendant 1 heure dans un bain-marie à l'ébullition sous une pression de 30 mm. de mercure, ce qui le faisait perdre environ 10 0/0 de son poids.

Wislicenus cite dans son mémoire un acide lactique contenant 26,23 0/0 d'eau, 69,59 0/0 d'acide et seulement 4,18 0/0 d'anhydride; je pensais donc me placer dans des conditions suffisamment favorables en ajoutant à 53 gr. d'acide, 47 gr. d'eau, car en admettant que tout le produit employé fût du lactide, le composé résultant après hydratation contenait encore 34 gr. d'eau, chiffre sensiblement supérieur aux $26^{gr},23$ indiqués par Wislicenus. L'hydratation avait été réalisée en maintenant le tout 6 heures au bain-marie en vase clos.

Deux analyses ont donné : C, 28,10 et 28,13; H. 4,07 et 4,08 N, 9,91 comme je l'ai d'ailleurs déjà publié aux Comptes Rendus (28 décembre 1903); mais, poursuivant les expériences pour savoir vers quelle limite tendraient les résultats en opérant avec des solutions de plus en plus diluées, je préparai deux solutions aqueuses contenant 32 et 16 0/0 d'acide lactique et les plaçai en vase clos sur un bain-marie à l'ébullition, pendant 20 heures. L'acide à 32 0/0 fut nitré dans un mélange réfrigérant, la grande quantité d'eau qu'il contenait faisant rapidement monter la température. J'employai pour 25 gr. de produit à éthérifier 100 gr d'acide sulfurique concentré et 20 gr. d'acide azotique de 1.45 de densité. L'analyse fournit alors : C, 26,47; H, 3,90; N, 10,3. Ainsi préparé, le produit était donc pur.

Mais le procédé le plus pratique pour préparer le nitrate d'acide lactique consiste à partir du lactate de zinc. On ajoute peu à peu 20 gr. de lactate de zinc à un mélange de 25 gr. d'acide azotique fumant et de 40 gr. d'acide sulfurique concentré; on verse sur la glace, extrait à l'éther qu'on lave ensuite abondamment, évapo-

la solution bien décantée, puis sèche pendant une quinzaine de jours le produit dans le vide successivement sur la potasse en plaques et sur l'acide sulfurique. L'analyse a donné : C, 26,72 ; H, 3,83 ; N, 10,66.

Par l'une ou l'autre de ces deux dernières méthodes, le produit obtenu est miscible à l'eau, il ne pourrait donc être lavé comme le fait Henry. Seul, le produit contenant une forte proportion d'anhydride est peu soluble. Les deux préparations que j'indique se réalisent sans la moindre difficulté et jusqu'ici je n'ai pu observer la décomposition du produit à la température ordinaire.

Liquide sirupeux très légèrement teinté en jaune, miscible à l'eau, l'alcool, l'éther, le benzène, insoluble dans la ligroïne. Ne se solidifie pas à — 12°.

Nitrate d'acide α-oxybutyrique. — L'éthérification s'effectue facilement en opérant avec le sel de zinc. Les résultats analytiques ont été les suivants. Trouvé avec l'acide libre : C, 38.93 ; H, 5.48 ; N, 7.25 et avec le sel de zinc : C, 32.31 ; H, 4.76 ; N, 9.63 — théorie pour CH^3-CH^2-$CHONO^2$-CO^2H : C, 32.21 ; H, 4,69 ; N, 9.39 — théorie pour CH^3-CH^2-$CHONO^2$-CO / CH^3-CH^2-CH-CO^2H : C, 40.85 ; H, 5,53 ; N, 5.95.

Le sel de zinc était obtenu en ajoutant à l'acide un excès d'oxyde de zinc portant à l'ébullition, filtrant et évaporant la majeure partie de la solution, le sel étant assez soluble. 5 gr. de sel de zinc sont nitrés par 10 gr. d'acide azotique fumant et 30 gr. d'acide sulfurique concentré ; le reste de l'opération se poursuit comme précédemment. Placé dans le vide, il cristallise au bout de 24 heures en aiguilles un peu jaunâtres, on pulvérise alors la masse et la place dans le vide, trois jours sur la potasse en plaques et autant sur l'acide sulfurique.

Cristaux incolores faciles à obtenir par évaporation dans le vide de la solution aqueuse ou par fusion, excessivement solubles dans l'eau, l'alcool, l'éther, le benzène, moins solubles dans la ligroïne et fondant à 45-45°,5.

Nitrate d'acide β-oxybutyrique. — Le sel employé dans ce cas a été le sel de sodium obtenu en saturant l'acide dissous dans dix fois son poids d'eau par un léger excès de carbonate de soude, excès qui avait comme inconvénient d'élever inutilement la température pendant la nitration, mais qui était nécessaire pour éviter l'anhydride ; on évapore ensuite presque à siccité. On éthérifie 5 gr. du sel de sodium par un mélange de 10 gr. d'acide azotique

fumant et 50 gr. d'acide sulfurique concentré refroidi énergiquement, l'oxydation pouvant se produire si la température s'élève. On poursuit comme d'ordinaire.

Huile jaune clair, soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, le benzène, insoluble dans la ligroïne. L'analyse a donné : C, 32,52 ; H, 4,81 ; N, 9,34 — théorie pour CH^3-$CHONO^2$-CH^2-CO^2H : C, 32,21 ; H, 4,69 ; N, 9,39.

Nitrate d'acide oxyisobutyrique. — Le sel de zinc employé a été préparé en saturant l'acide par l'oxyde de zinc, portant à l'ébullition et filtrant, mais ce sel étant fort peu soluble même à chaud on est obligé d'employer de grandes quantités d'eau pour l'extraire de l'excès d'oxyde de zinc, il fallut donc ensuite évaporer les eaux de lavage. L'acide qui se déposa, peu à peu, au sein de l'eau bouillante fut séché pendant 2 heures à la température de 110-115° ; le dosage du zinc m'a donné Zn, 23,95 ; théorie pour le sel anhydre $[(CH^3)^2=COH-CO^2]^2Zn$: Zn, 23,98, bien que ce sel soit indiqué comme cristallisant avec $2H^2O$. On pourrait donc aussi l'obtenir facilement anhydre. La nitration effectuée, lorsque l'on verse le tout sur la glace, la solution d'abord limpide ne tarde pas à se troubler en laissant déposer le nitrate d'acide oxyisobutyrique que l'on pourrait recueillir ; néanmoins il vaut mieux continuer comme d'habitude l'extraction par l'éther. Dès que l'éther est évaporé, le nitrate cristallise ; on le pulvérise et le met dans le vide sur la potasse.

Cristaux incolores, peu solubles dans la ligroïne et l'acide sulfurique dilué ; solubles dans l'eau, le benzène, le chloroforme, le tétrachlorure de carbone ; très solubles dans l'alcool et l'éther ; fondant à 78°. L'analyse a donné : C, 32,27 ; H, 4,93 ; N, 9,62 — théorie pour $(CH^3)^2=CONO^2$-CO^2H : C, 32,21 ; H, 4,59 ; N, 9,39.

(Institut chimique de Paris)

N° 46. — Formation de pyrones diphénylées symétriques par l'action des carbonates alcalins sur les éthers orthophénylphosphoriques ; par M. **R. FOSSE.**

Les éthers orthophénylphosphoriques, en présence de divers sels, fournissent, en général, des réactions de double composition.

L'orthophosphate de phényle et le cyanure de potassium (1) se transforment en phosphate potassique et nitrile benzoïque

$$PO^4(C^6H^5)^3 + 3KCN^1 = PO^4K^3 + 3C^6H^5\text{-}CN.$$

(1) Scrugham, *Annalen*, t. 92, p. 318. — Heim, *D. ch. G.*, t. 16, p. 1771.

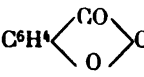
L'orthophosphate de phényle et l'acétate de potassium (1) donnent de l'orthophosphate de potassium et de l'acétate de phényle

$$PO^4(C^6H^5)^3 + 3C^2H^3O^2K = PO^4K^3 + 3C^6H^5\text{-}CO^2\text{-}CH^3.$$

Par analogie avec les réactions précédentes, le phosphate de phényle et le carbonate de potassium devraient fournir du phosphate potassique et du carbonate de phényle, d'après :

$$2PO^4(C^6H^5)^3 + 3CO^3K^2 = 2PO^4K^3 + 3CO^3(C^6H^5)^2.$$

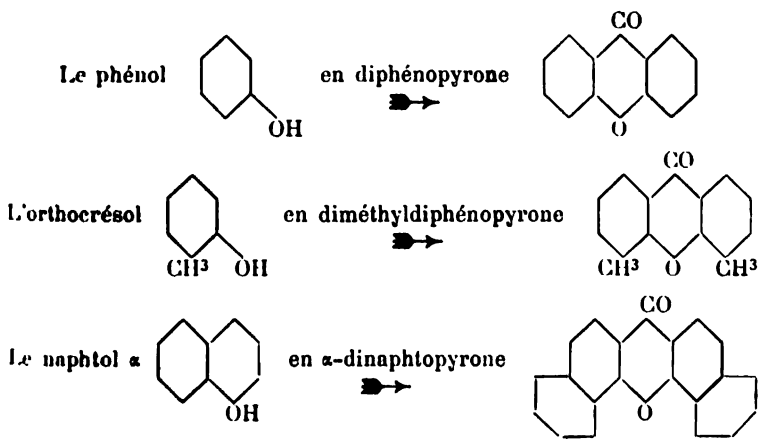
Dans les conditions de l'expérience (2) (distillation d'un mélange des deux corps), il ne se forme point d'éther diphénylcarbonique, mais des torrents d'anhydride carbonique, du phénol, de la diphénopyrone ou xanthone



et une faible quantité d'oxyde de phényle.

En soumettant plusieurs phosphates de phénols à cette réaction, nous avons pu obtenir les pyrones diphénylées correspondantes.

Par l'intermédiaire de l'orthophosphate, nous avons transformé :



(1) Schuchan, *Annalen*, t. **92**, p. 317. — Kreysler, *D. ch. G.*, t. **18**, p. 1716.

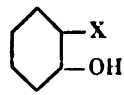
(2) A température moins élevée, il est sans doute possible de transformer les éthers orthophosphoriques en éthers carboniques à l'aide des carbonates alcalins. Cette réaction permettrait de remplacer, dans la préparation des éthers diphénylcarboniques, l'oxychlorure de carbone par l'oxychlorure de phosphore, moins coûteux et moins toxique.

Nous avons réussi à transformer intégralement le phosphate de gaïacol en carbonate, d'après l'équation :

$$2PO^4(C^6H^4OCH^3)^3 + 3CO^3Na^2 = 2PO^4Na^3 + 3CO^3(C^6H^4OCH^3)^2.$$

Le groupement CO du noyau pyronique est apporté par le carbonate alcalin.

Jusqu'ici, les méthodes de production des pyrones diphénylées symétriques exigeaient, comme point de départ, des phénols, possédant déjà une substitution en ortho (1)



$X = COOH$; $CO\text{-}CH^3$;

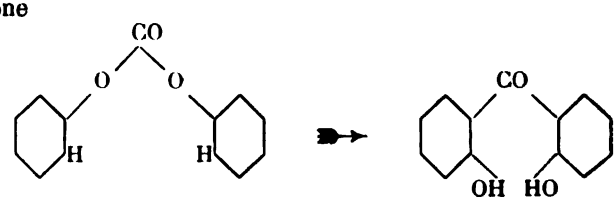
La théorie de la réaction se ramène à celle du carbonate de potassium sur le carbonate de phényle.

Dans une première phase, on obtient le carbonate de phényle, engendré d'après

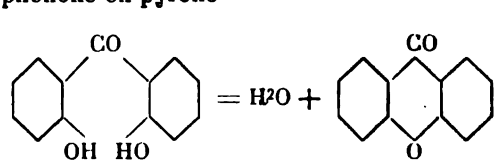
$$2PO^4(C^6H^5)^3 + 3CO^3K^2 = 2PO^4K^3 + 3CO^3(C^6H^5)^2.$$

Pour expliquer la transformation de cet éther en pyrone, il pouvait paraître rationnel d'admettre, *a priori*, le processus suivant :

1° Isomérisation du carbonate de phényle en orthodioxybenzophénone



2° Déshydratation, suivant une transformation connue, de l'orthodioxybenzophénone en pyrone



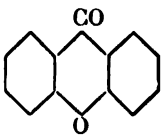
Il n'en est pas ainsi. La théorie de la réaction est beaucoup plus complexe; elle est intimement liée et se ramène à celle des transformations que subissent les éthers carboniques en présence de divers sels métalliques.

(1) L'orthocarbonate d'éthyle et de β-naphtyle $(C^2H^5O)^2=C(OC^{10}H^7)^2$ et le carbonate mixte d'éthyle et de α-naphtyle, chauffés longtemps à l'ébullition, donnent naissance à l'α et la β-dinaphtopyrone (Bender).

Action du carbonate de potassium sur l'orthophosphate de phényle.

On introduit dans une cornue en cuivre, de forme appropriée, un mélange de 2 mol. de phosphate de phényle et un peu plus de 3 mol. de carbonate de potassium. La cornue étant reliée à un long tube, faisant office de réfrigérant, on chauffe au bain de nitrates, d'abord modérément, puis on élève la température progressivement jusqu'à cessation de distillation. On observe un dégagement très abondant d'anhydride carbonique; on recueille à la distillation une huile complexe qui se solidifie partiellement en beaux cristaux jaunes et donne par fractionnement : 1° du phénol ; 2° une faible quantité d'oxyde de phényle, caractérisé par son odeur, son point d'ébullition 250-255°, son insolubilité dans la soude ; 3° un liquide, légèrement ambré, passant à 350-360°, se solidifiant rapidement en une masse cristalline, faiblement colorée en jaune.

Cette substance, qui retient un peu d'oxyde de phényle, donne, après cristallisation dans l'alcool, de belles aiguilles soyeuses fondant à 174°, sublimables en beaux prismes blancs. C'est le diphénopyrone ou xanthone



Action du carbonate de potassium sur l'orthophosphate d'orthocrésol.

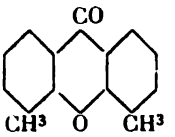
En opérant, comme dans le cas précédent, on obtient un dégagement abondant d'anhydride carbonique et une huile épaisse, mêlée de cristaux jaunes, qu'on sépare par distillation fractionnée :

1° En orthocrésol ; 2° en une faible quantité d'un liquide insoluble dans les alcalis, d'odeur créosotée, bouillant au delà de 300° (non étudié) ; 3° en une portion notable d'un liquide huileux bouillant à 355° et au delà. Cette substance se solidifie rapidement en une masse jaune cristalline qui donne par cristallisation dans l'alcool de belles aiguilles de diméthyldiphénopyrone fusibles à 172°.

Corps identique à la pyrone obtenue par Schöpp (1) en distil-

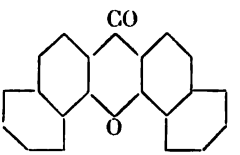
1 Schöpp, *D. ch. G.*, t. 25, p. 3341.

lant l'homosalicylate d'orthocrésol et possédant la constitution suivante :



Action du carbonate de potassium sur le phosphate d'α-naphtol. Production d'α-dinaphtopyrone.

Dans une capsule de porcelaine, placée au bain de sable, on a chauffé, vers 350°, 2 mol. de phosphate d'α-naphtyle et 3 mol. de CO^3K^2. Le mélange, d'abord fluide est agité jusqu'à sa solidification complète. Il se dégage de l'anhydride carbonique et du naphtol. Le produit pulvérisé est épuisé d'abord par la soude diluée, puis à plusieurs reprises par l'alcool chaud, qui abandonne un résidu jaune. Celui-ci, cristallisé plusieurs fois dans l'alcool bouillant, donne des aiguilles jaunes, fondant à 245°, identiques à l'α-dinaphtopyrone



déjà obtenue par M. Bender et M. de Kostaneeki.

(Institut chimique de Lille.)

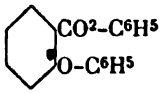
N° 47. — Transformation de l'éther diphénylcarbonique en acide orthophénoxybenzoïque et en orthophénoxybenzoate de phényle ; par M. R. FOSSE.

Le carbonate de phényle pur bout à 306° sans altération. Il peut être maintenu, plusieurs heures, à cette température, sans dégager de gaz carbonique. Sa résistance à la chaleur rend plus curieuse sa décomposition par les carbonates alcalins, à une température bien inférieure à celle de son point d'ébullition.

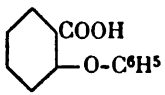
Si on chauffe cet éther, $CO^3(C^6H^5)^2$, en présence de carbonate neutre de potassium ou de sodium, on voit de grosses bulles de gaz se former sur le dépôt de sel alcalin et disparaître à la surface du liquide. On obtient ainsi un dégagement abondant de gaz carbonique, accompagné de vapeurs de phénol.

Avec très peu de carbonate de sodium, le carbonate de phényle

se décompose en CO^2, phénol, orthophénoxybenzoate de phényle ou éther diphénylsalicylique



une trace d'oxyde de phényle $(C^6H^5)^2O$, et d'acide orthophénoxybenzoïque ou éther monophénylsalicylique



Avec un grand excès de carbonate alcalin, on obient : CO^2; phénol; principalement, l'acide phénoxybenzoïque $C^6H^4<\begin{matrix}CO^2H\\O-C^6H^5\end{matrix}$; une trace d'oxyde de phényle et une faible quantité de phénoxybenzoate de phényle $C^6H^4<\begin{matrix}CO^2-C^6H^5\\O-C^6H^5\end{matrix}$.

Donc, avec une proportion très faible ou très grande de CO^3Na^2 on peut avoir, en outre de CO^2 et du phénol, presque exclusivement : soit le phénoxybenzoate, soit l'acide phénoxybenzoïque.

Considérons le premier cas, c'est-à-dire celui de l'action d'une faible quantité de carbonate de sodium. L'équation suivante est l'expression, sensiblement quantitative, des corps produits dans la réaction

$$(1)\qquad 2CO^3(C^6H^5)^2 = CO^2 + C^6H^5OH + C^6H^4\begin{matrix}CO^2C^6H^5\\O-C^6H^5\end{matrix}.$$

C'est l'équation finale de la réaction et non celle des termes intermédiaires.

Il est possible que le carbonate de phényle se transforme moléculairement en salol

$$(2)\qquad CO\begin{matrix}O-C^6H^5\\O-C^6H^5\end{matrix} = CO\begin{matrix}O-C^6H^5\\C^6H^4-OH\end{matrix}.$$

Cette hypothèse paraît avoir quelque vraisemblance, car, ainsi que nous l'avons constaté, le salol, au contact d'une faible quantité de CO^3Na^2, donne les mêmes substances et dans les mêmes proportions que le carbonate de phényle, ainsi que le montre la comparaison de (1) et (3)

$$(3)\qquad 2CO\begin{matrix}OC^6H^5\\C^6H^4-OH\end{matrix} = CO^2 + C^6H^5OH + C^6H^4\begin{matrix}CO^2-C^6H^5\\O-C^6H^5\end{matrix}.$$

Malgré l'identité de réaction du carbonate et du salicylate de phényle vis-à-vis de CO^3Na^2, nous n'en conclurons pas que le carbonate de phényle donne transitoirement du salol. Nous n'adopterons cette conclusion que si nous réussissons, ultérieurement, à passer du carbonate de phényle au salol.

Considérons le deuxième cas, celui d'un grand excès de carbonate de sodium. D'après ce qu'il a été déjà dit, le carbonate de phényle donne comme produit principal l'acide orthophénoxybenzoïque, accompagné de CO^2 et phénol.

Or, lorsqu'on traite le phénoxybenzoate de phényle par son poids de CO^3Na^2, on obtient, ainsi que nous l'avons constaté, CO^2, du phénol et l'acide phénoxybenzoïque.

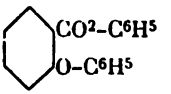
D'après cela, on serait tenté d'admettre que le carbonate de phényle se transforme, d'abord, dans une première phase, en phénoxybenzoate de phényle, comme dans le premier cas, suivant :

$$2CO^3(C^6H^5)^2 = CO^2 + C^6H^5OH + C^6H^4\begin{cases}CO^2C^6H^5\\O\text{-}C^6H^5\end{cases},$$

puisque ce di-éther se dégrade, en présence de l'excès de CO^3Na^2, en CO^2, phénol et acide orthophénoxybenzoïque.

Nous ne nous prononcerons pas encore, et négligerons volontairement, dans le présent mémoire, la théorie de ces transformations, dont l'étude délicate n'est pas terminée, pour nous attacher, seulement, à établir la nature des corps obtenus.

Préparation du phénoxy-orthobenzoate de phényle



On chauffe dans un petit ballon à distiller 10 gr. de carbonate de phényle et 0gr,50 de carbonate de sodium pulvérisé et sec. Vers 220°, on observe déjà un dégagement gazeux d'anhydride carbonique, bientôt suivi de vapeurs qui se condensent en un liquide huileux. Celui-ci rectifié a donné, environ : 1gr,90 de phénol (Eb. 180-190°) et 0gr,60 de carbonate de phényle (passant vers 300°) entraîné.

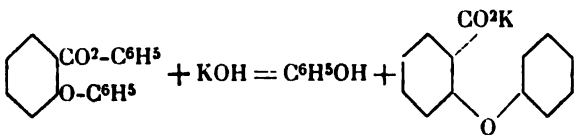
Le contenu du ballon est traité par de l'eau chaude qui dissout le carbonate alcalin et laisse une huile épaisse. La solution saturée, dépose, à l'état huileux, une petite quantité d'acide phénoxybenzoïque.

L'huile insoluble, séparée par addition d'eau chaude au produit fixe de la réaction, est purifiée par lavage à la soude diluée et chaude. On obtient ainsi une masse solide qui, par cristallisation dans l'alcool fournit des aiguilles fondant à 109°.

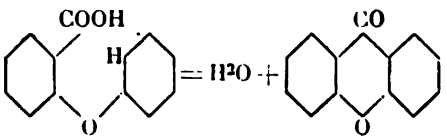
C'est le phénoxybenzoate de phényle ou éther diphénylsalicylique, obtenu par Arbenz (1)

Analyse. — Matière, 0gr,186; CO^2, 0gr,5355; H^2O, 0gr,076 — d'où en centièmes, trouvé : C, 78.51; H, 4.54 — Théorie · C, 78,6; H, 4.8.

Traité par la potasse en solution *hydroalcoolique diluée*, à l'ébullition, cet éther se saponifie en phénol et acide orthophénoxybenzoïque de M. Graebe (2)



La nature de cet acide a été établie par son point de fusion 113° et sa transformation, par SO^4H^2, concentré, à 100°, en dipnénopyrone ou xanthone, d'après une intéressante réaction découverte par M. Graebe (3)



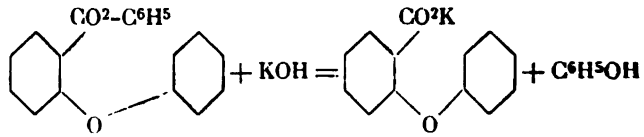
Transformation du phénoxybenzoate de phényle en diphénopyrone.

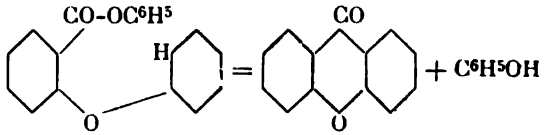
Nous obtenons cette transformation par l'action des alcalis en solution concentrée aqueuse ou alcoolique. Une partie du phénoxybenzoate de phényle saponifie sa fonction éther pour donner l'acide phénoxybenzoïque, une autre partie se transforme en diphénopyrone.

Ces deux réactions, qui se sont produites (dans les conditions de

(1) Arbenz, *Annalen*, t. 92, p. 257-278.
(2) Graebe, *D. ch. G.*, t. 21, p. 502.
(3) *Ibid.*, t. 21, p. 503.

l'expérience) à peu près en proportions égales, sont représentées par les deux équations I et II.

I 

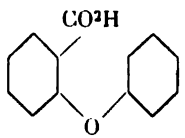
II 

Action de la lessive de soude. — Dans un tube à essai, on a introduit 1 gr. de phénoxybenzoate de phényle et quelques cc. de lessive de soude à 40°. Le liquide étant porté à l'ébullition, l'éther fond en un liquide huileux, incolore, surnageant, qu'on émulsionne par agitation.

Après quelques minutes d'ébullition on obtient une masse granulée solide, légèrement jaune, on la divise avec un agitateur et on chauffe encore quelques instants.

La substance solide, lavée et séchée fond à 170°, cristallisée dans l'alcool son point de fusion atteint 174°, c'est de la diphénopyrone pure. On a ainsi isolé, environ, 0gr,30 de xanthone, engendrée d'après II.

L'eau-mère alcaline, diluée et acidulée, fournit un liquide laiteux qui, au bout de peu de temps, devient limpide et abandonne de petits cristaux. Ils fondent à 113°, donnent par l'acide sulfurique de la xanthone. C'est donc l'acide orthophénoxybenzoïque



On en a obtenu, environ, 0gr,15.

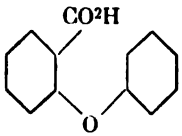
Enfin, l'eau, qui a déposé cet acide, possède l'odeur de phénol. filtrée, elle précipite par l'eau de brome.

Action de la potasse alcoolique. — On a chauffé, quelques minutes à l'ébullition, une solution alcoolique de potasse, saturée a

chaud, en présence de 0gr,50 de phénoxybenzoate de phényle. On a obtenu du phénol, de l'acide phénoxybenzoïque et de la xanthone.

Ces corps sont engendrés, comme dans le cas de la lessive de soude, d'après les équations I et II.

Préparation de l'acide orthophénoxybenzoïque



Cet acide a été découvert par M. Graebe au moyen de l'action du sodium sur le salol à 280-300° et obtenu par Griess (1) en chauffant avec du phénol le sulfate diazoïque de l'acide ortho-aminobenzoïque.

Le carbonate de phényle, chauffé au delà de 200°, vers 220-250°, avec son poids environ de carbonate de sodium, fournit de l'anhydride carbonique, du phénol et l'acide orthophénoxybenzoïque à l'exclusion du phénoxybenzoate de phényle.

A une température variant entre 250-290°, on a chauffé un mélange de 50 gr. CO^3Na^2, 30 gr. de $CO^3(C^6H^5)^2$. A côté d'anhydride carbonique, de phénol, d'un peu d'oxyde de phényle et de diphénopyrone nous avons obtenu un assez bon rendement en acide orthophénoxybenzoïque. Cet acide a été isolé de la manière suivante : on a traité le résidu fixe de la réaction par l'eau bouillante, filtré la solution pour la séparer d'un peu de xanthone et d'une très faible quantité d'huile insoluble, à odeur d'oxyde de phényle.

La solution alcaline acidulée, dépose une huile qu'on dissout dans une grande quantité d'eau bouillante faiblement alcoolisée. Par filtration et refroidissement, on obtient l'acide orthophénoxybenzoïque, fondant à 113°. Sa nature a été établie par son point de fusion ; sa décomposition en CO^2 et oxyde de phényle, et, enfin, sa transformation en diphénopyrone.

30 gr. de carbonate de phényle, à la temp. de 250-290°, l'expérience ayant duré 4 heures, ont fourni 8gr,50 d'un liquide huileux dont 7 gr. constitués par du phénol, 1gr,50 par du carbonate de phényle entraîné. Le produit fixe de la réaction était formé de 18 gr. d'acide phénoxybenzoïque, 1gr,50 de diphénopyrone.

1 Griess, *D. ch. G.*, t. 21, p. 982.

Dosage de l'anhydride carbonique, formé dans l'action du carbonate de sodium sur le carbonate de phényle

Ainsi, une faible quantité de CO^3Na^2 transforme le carbonate de phényle en CO^2, phénol, phénoxybenzoate de phényle; à côté de ces substances, on trouve du phénoxybenzoate de sodium dont la quantité varie proportionnellement a la dose de CO^3Na^2, mise en réaction.

Avec une trace de CO^3Na^2, on n'obtient qu'une très faible quantité de phénoxybenzoate de sodium. L'équation de la réaction dominante est alors, très sensiblement, représentée par :

$$2\,CO^3(C^6H^5)^2 = CO^2 + C^6H^5OH + C^6H^4\begin{cases}CO^2\text{-}C^6H^5\\O\text{-}C^6H^5\end{cases}.$$

La quantité de CO^2 fourni pour 100 parties de carbonate de phényle, calculée d'après cette relation, est de 10gr,28. Nous avons trouvé les nombres suivants :

	Carbonate de phényle.	CO^2.
	gr	gr
I.....	5,169	0,566
II.....	4,0695	0,4265
III.....	3,918	0,4055
IV.....	5,1965	0,5345

Trouvé : CO^2 p. 100 de carbonate de phényle : 10.94 ; 10.49 ; 10.34 ; 10.28. — Théorie : 10.28. Dans les trois premiers dosages, on a mis en réaction les poids suivants de carbonate de sodium :

0gr,0335 ; 0gr,016 ; 0gr,013.

Dans le quatrième on a employé du phosphate trisodique 0gr,0035.

Nous montrerons dans un prochain mémoire que plusieurs sels produisent le même résultat que le carbonate de sodium.

Pour effectuer ces dosages de CO^2 nous avons employé un appareil spécial.

Il se compose d'un tube à essai d'assez grand diamètre; l'extrémité ouverte, rodée, donne une fermeture parfaite avec un bouchon en verre, soufflé et rodé. A celui-ci se trouvent soudés : 1° un réfrigérant, destiné à condenser les vapeurs de phénol, émises par la réaction. L'extrémité du réfrigérant se continue par un tube de verre qui se dirige, d'abord, verticalement, puis, horizontalement, pour conduire le gaz carbonique dans les appareils à dosage ordinaires; 2° un tube de verre traversant le bouchon, destiné, la réac-

tion terminée, à conduire un gaz inerte pour déplacer l'anhydride carbonique. Il se compose de deux branches, l'une horizontale, munie d'un robinet, extérieure à l'appareil; l'autre verticale, descendant à une faible distance de la paroi inférieure du tube fermé.

Le chauffage est produit par un bain de SO^4H^2 bouilli ou d'huile de vaseline, contenu dans une sorte de ballon, à large encolure, tubulé dans sa partie renflée pour permettre le passage d'un thermomètre.

Le carbonate de rubidium et celui de sodium, étant placés dans le tube fermé, on adapte le bouchon, très légèrement enduit de suif et collodionné extérieurement. A la suite du réfrigérant, on place un tube desséchant, puis un barboteur à potasse, muni de son tube à $CaCl^2$. On élève progressivement la température, on la maintient au-dessous de 300°; lorsque le dég. gazeux est terminé on déplace CO^2, contenu dans l'appareil, au moyen d'un courant d'air sec et dépouillé de CO^2.

Dosage du phénoxybenzoate de phényle et du phénol.

On a reçu les vapeurs, provenant de l'action d'une trace de CO^3Na^2 sur un poids connu de $CO^3(C^6H^5)$, dans un petit ballon à distiller, taré à l'avance.

La réaction étant terminée, l'augmentation de poids du ballon représente le phénol formé et le carbonate de phényle entraîné. On chasse du ballon ce qui distille au-dessous de 190°. La perte de poids représente le poids de phénol formé.

Enfin, la différence entre le poids du ballon, ne contenant plus de phénol et le ballon vide égale le poids de $CO^3(C^6H^5)^2$ entraîné. On l'a retranché du poids de matière mis en réaction.

Le poids du résidu fixe de la réaction représente la quantité formée de phénoxybenzoate de phényle.

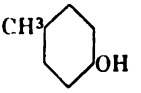
Analyse. — $CO^3(C^6H^5)^2$, 9gr,319; phénol, 1gr,907; phénoxybenzoate de phényle, 6gr,339 — d'où en centièmes, trouvé : phénol, 20.4; théorie, 21.9 — trouvé phénoxybenzoate de phényle, 68.02; théorie, 67.75.

N° 48. — Transformation de phénols en pyrones diphénylées symétriques et de pyrones en pyranes; par **MM. R. FOSSE et A. ROBYN.**

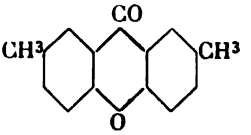
Nos expériences ont porté sur le paracrésol et le thymol. Les deux phénols, traités par l'oxychlorure de phosphore, ont donné

les deux orthophosphates correspondants. Ceux-ci, distillés en présence de carbonate neutre de potassium, produisent du gaz carbonique, la pyrone et le phénol, correspondants au phosphate.

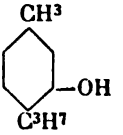
Par l'intermédiaire de l'orthophosphate, nous avons pu passer du paracrésol



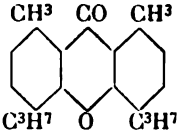
à la diméthyldiphénopyrone



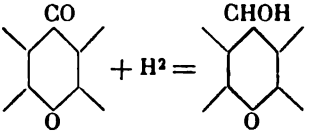
du thymol



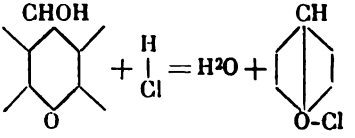
à la diméthyldiisopropyldiphénopyrone



Les pyrones ont été transformées en pyranols par fixation de 1 mol. d'hydrogène



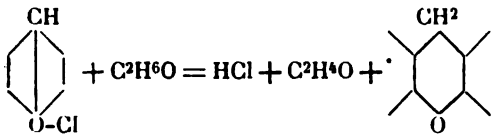
Les pyranols traités par HCl ont fourni les sels de pyryle correspondants, engendrés par perte de 1 molécule d'eau entre l'hydracide et l'OH pyranolique



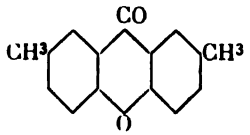
Les sels de pyryle, en présence de l'alcool, ont donné la curieuse réaction oxydante que l'un de nous a fait connaître : l'alcool est oxydé en aldéhyde, l'un des deux atomes d'hydrogène provenant de cette transformation :

$$C^2H^6O = C^2H^4O + H^2,$$

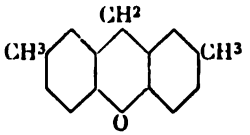
se porte sur le chlore du sel de pyryle pour donner HCl, tandis que le deuxième atome d'hydrogène se fixe sur le radical pyryle pour donner le pyrane



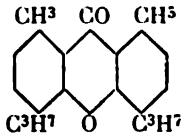
Par cette succession de réactions, la diméthyldiphénopyrone



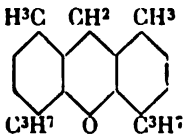
a été transformée en diméthyldiphénopyrane



et la diméthyldiisopropyldiphénopyrone

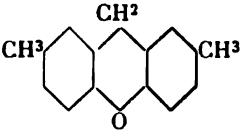


en diméthyldiisopropyldiphénopyrane



Action du carbonate de potassium sur l'orthophosphate de p.-crésol. Préparation de la diméthydiphénopyrone

On distille au bain de nitrates, dans une cornue en cuivre, 2 mol. de phosphate de paracrésol et 3 mol. de carbonate neutre de potassium. On obtient des torrents d'anhydride carbonique et un liquide épais qui, par refroidissement, se transforme partiellement en beaux cristaux jaunes. La diméthyldiphénopyrone est extraite du mélange en recueillant la portion bouillant vers 350-360°; on obtient ainsi un liquide qui se solidifie rapidement en une masse cristalline jaune. Par cristallisation dans l'alcool chaud, on obtient d'abord une petite quantité de substance en écailles blanches fondant vers 170° et qui paraît être identique au diméthyldiphénopyrane



obtenu par nous en réduisant la pyrone correspondante.

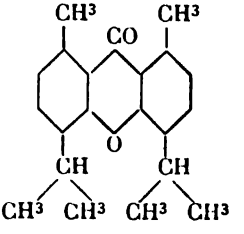
L'eau-mère abandonne, par refroidissement, la diméthyldiphénopyrone en belles aiguilles légèrement jaunes.

Ces aiguilles, recristallisées, fondent à 143°.

Analyses. — (I) matière, 0^{gr},2145; CO^2, 0^{gr},6275; H^2O, 0^{gr},111 — (II) matière, 0^{gr},148; CO^2, 0^{gr},434; H^2O, 0^{gr},0765 — soit en centièmes, trouvé : C, 79.78 et 79.97; H, 5.93 et 5.74 — théorie C, 80.35; H, 5.35.

Cette diphénopyrone a déjà été obtenue par M. de Kostanecki.

Action du carbonate de potassium sur le phosphate de thymol. Préparation de la diméthyldiisopropyldiphénopyrone

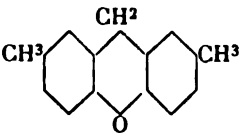


Nous avons obtenu cette nouvelle pyrone en distillant un mélange de phosphate de thymol et de carbonate de potassium. La

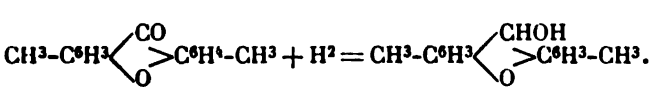
se dégage de l'anhydride carbonique et on obtient une huile contenant principalement du thymol et la pyrone correspondante. On recueille par rectification ce qui passe à partir de 300°, c'est une huile qui se transforme en cristaux par l'addition de quelques gouttes d'alcool. Par plusieurs cristallisations dans ce solvant, on obtient des aiguilles fondant à 121°. C'est la diméthyldiisopropyldiphénopyrone.

Analyses. — (I) matière, $0^{gr},1675$; CO^2, $0^{gr},505$; H^2O, $0^{gr},1675$ — (II) matière, $0^{gr},1535$; CO^2, $0^{gr},4585$; H^2O, $0^{gr},1145$ — soit en centièmes, trouvé : C, 82.22 et 81.46; H, 8.22 et 8.29 — théorie, C, 81.81; H, 8.11.

Diméthyldiphénopyrane



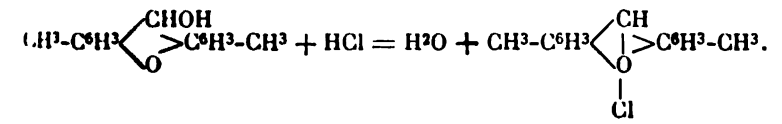
— Nous avons préparé ce nouveau pyrane en partant de la diphénopyrone correspondante. Celle-ci, en sol. alcoolique, a d'abord été transformée en pyranol au moyen de l'hydrogène naissant :



La réduction a été considérée comme terminée lorsque quelques gouttes de la sol. alcoolique, évaporées à sec, abandonnent un dépôt presque entièrement soluble au B.-M. dans HCl concentré.

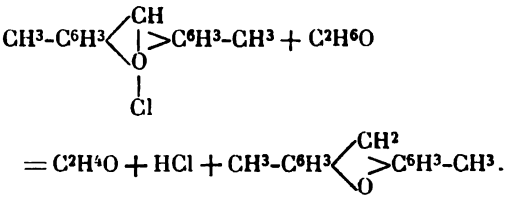
La solution alcoolique est ensuite précipitée par l'eau, on obtient des flocons blancs de diméthyldiphénopyranol.

On les dissout dans HCl concentré et chaud ; la solution, rouge foncé, ainsi obtenue, contient alors en dissolution le chlorure de diméthyldiphénopyryle, formé, comme les autres sels de pyryle, précédemment décrits par l'un de nous, d'après l'égalité suivante :



La solution chlorhydrique de chlorure de diméthyldiphéno-

pyryle se comporte, en présence de l'alcool, comme les autres sels de pyryle. Il y a oxydation de l'alcool en aldéhyde, formation d'hydracide, réduction du sel de pyryle en pyrane



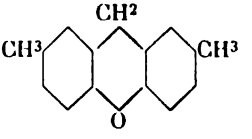
On peut réaliser cette transformation du pyranol en pyrane au moyen d'un mode opératoire légèrement différent.

Le pyranol est dissous dans l'alcool ; dans la solution alcoolique placée au reflux et au B.-M. on fait passer un courant d'HCl. Le sel de pyryle se forme et se réduit aussitôt en pyrane. Dans les deux cas, on observe la formation d'une coloration bleue et d'un dépôt de tablettes brillantes, accompagnée d'un dégagement d'éthanal dont l'odeur caractéristique a été reconnue en recevant, dans l'eau, les vapeurs et le gaz HCl, échappés au réfrigérant.

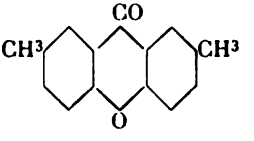
Le diméthyldiphénopyrane, recristallisé dans l'alcool bouillant, se présente en belles écailles argentées, fondant à 165°. L'analyse confirme sa formule $C^{15}H^{14}O$.

Analyses. — (I) matière, 0gr,1865 ; CO^2, 0gr,5875 ; H^2O, 0gr,117 — (II) matière, 0gr,162 ; CO^2, 0gr,508 ; H^2O, 0gr,102 — soit en centièmes, trouvé : C, 85.91 et 85.52 ; H, 6.97 et 6.99 — théorie, C, 85.71 ; H, 6.6.

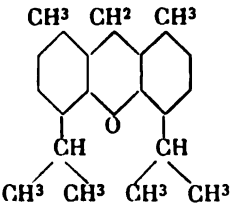
Il possède bien la constitution suivante :



elle découle de celle de la pyrone qui lui a donné naissance :

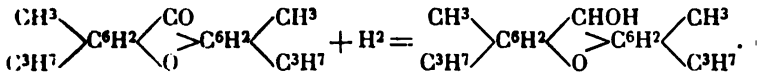


Diméthyldiisopropyldiphénopyrane



— Ce nouveau pyrane a été préparé comme le précédent.

La diméthyldiisopropyldiphénopyrone, en solution alcoolique, a été transformée par l'hydrogène naissant en diméthyldiisopropyldiphénopyranol

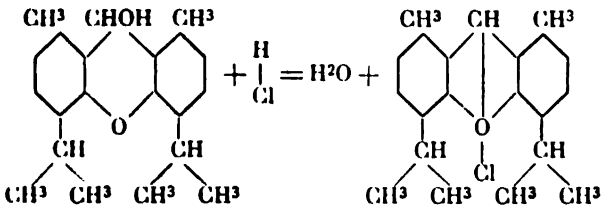


La réduction a été reconnue terminée, lorsque quelques gouttes de la solution évaporées donnent un résidu soluble en rouge dans HCl concentré et chaud. Si la réduction est incomplète, HCl laisse un résidu de pyrone. Mais une réduction trop prolongée peut donner naissance à un peu de pyrane. Enfin, pour faire l'essai avec HCl, il est absolument indispensable au préalable de chasser partiellement toute trace d'alcool qui transformerait le sel de pyryle en pyrane et donnerait un précipité insoluble dans HCl. Ces observations s'appliquent également à la préparation du pyranol précédent.

Lorsque la réduction de la pyrone est terminée, on précipite la solution alcoolique par l'eau et on essore les flocons blancs de pyranol.

Le diméthyldiisopropyldiphénopyranol est transformé en diméthyldiisopropyldiphénopyrane en le dissolvant dans HCl concentré et chaud et en traitant cette solution rouge par de l'alcool chaud.

La dissolution chlorhydrique du pyranol contient en dissolution le chlorure de diméthyldiisopropyldiphénopyryle formé comme les autres sels de pyryle par élimination d'une mol. d'eau entre le pyranol et HCl d'après l'égalité



Nous avons pu constater sur ce sel de pyryle les propriétés basiques des sels de dinaphtopyryle. En présence du chlorure de platine, le chlorure de diméthyldiisopropyldiphénopyryle donne un chloroplatinate en beaux cristaux rouge rubis, répondant sans doute à la formule :

$$PtCl^4 + 2Cl\text{-}OC^{21}H^{25},$$

comparable à celle du chloroplatinate de dinaphtopyryle

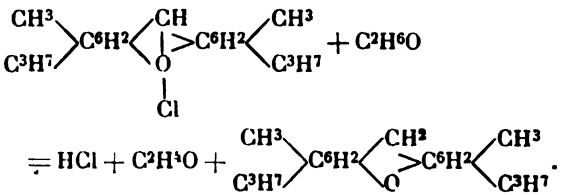
$$PtCl^4 + 2Cl\text{-}O\text{-}C^{21}H^{13},$$

précédemment décrit par l'un de nous.

Le manque de matière nous a privés d'en faire l'analyse.

La solution rouge de chlorure de diméthyldiisopropyldiphénopyryle traité par l'alcool chaud se décolore et se trouble pour déposer des cristaux brillants de diméthyldiisopropyldiphénopyrane. Il se forme en même temps de l'éthanal qui a pu être facilement caractérisé.

La transformation du sel de pyryle en pyrane est représentée par l'équation suivante :



Le pyrane recristallisé dans l'alcool se présente en cristaux brillants fondant à 164°,5.

Analyse. — Matière, 0gr,1765; CO^2, 0gr,555; H^2O, 0gr,143 — soit en centièmes, trouvé, C, 85.7; H, 9.0 — théorie, 85.7; H, 8.8

Une solution benzénique de ce corps traité par l'iode fournit de belles aiguilles rouge foncé, d'un dérivé très riche en ce métalloïde. L'analyse n'a pu être faite, faute de matière.

(Institut chimique de Lille.)

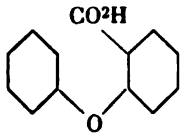
N° 49. — Sur deux nouveaux acides orthophénoxybenzoïques.

par MM. R. FOSSE et A. ROBYN.

A notre connaissance la littérature chimique ne possédait, jusqu'ici, qu'un seul représentant des acides orthophénoxybenzoïques, dont la formule générale est :

$$C^n \times^{p-1} — O\text{-}C^{n'} \times^{p'-1} — CO^2H,$$

et dont la molécule possède la structure suivante :



Le premier terme de cette série est l'éther phénylique de l'acide salicylique :

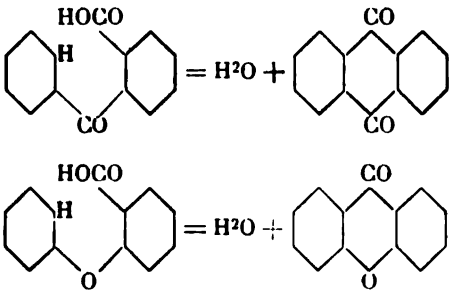
$$C^6H^5\text{-}O\text{-}C^6H^4\text{-}CO^2H,$$

Il a été découvert par M. Grœbe en faisant réagir le sodium métallique sur le salol chauffé vers 280-300°.

Griess l'a préparé en traitant par le phénol le diazosulfate de l'acide ortho-amino-benzoïque.

L'un de nous l'a également obtenu au moyen de l'action du carbonate de sodium soit sur le carbonate de phényle, soit sur le salol.

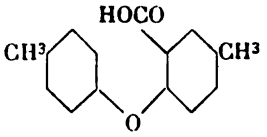
Comme l'acide orthobenzoylbenzoïque, l'acide orthophénoxybenzoïque possède la propriété, en présence de SO^4H^2, d'éliminer une molécule d'eau entre l'oxhydryle du carboxyle et l'hydrogène en ortho de l'autre noyau pour créer un nouveau noyau, contenant un carbonyle comme chaînon.



Ces deux élégantes synthèses des noyaux anthraquinoniques et pyroniques sont dues, la première à M. Liebermann et la deuxième à M. Grœbe.

Les deux nouveaux acides, que nous décrirons dans cette note ont été préparés en traitant par du carbonate de sodium les carbonates de para et d'orthocrésol. Chauffés avec SO^4H^2 ils se sont convertis en pyrones, ce qui établit leur constitution et généralise la réaction de M. Grœbe.

Acide paracrésyloxy-p-crésylorthométhyloïque
(Diméthyl-4.4'-phénoxy-orthobenzoïque)



Le carbonate de paracrésol a été chauffé au delà de 200° avec une petite quantité de CO^3Na^2. Il s'est dégagé de l'anhydride carbonique, accompagné de paracrésol. Le dégagement gazeux étant terminé, on a traité par l'eau chaude le résidu de la réaction, une huile épaisse s'est séparée, formée de paracrésyl-oxy-paracrésyloate de paracrésol, de paracrésol, de pyrone dérivée du paracrésol.

Dans le but d'obtenir l'acide paracrésyl-oxy-paracrésylorthométhyloïque en saponifiant son éther crésylique :

$$CH^3\text{-}C^6H^4\text{-}O\text{-}C^6H^3\begin{cases}CH^3\\ CO^2\text{-}C^6H^4\text{-}CH^3\end{cases}.$$

on a dissous dans de l'alcool faible le résidu huileux de la réaction, on a additionné la solution alcoolique d'une faible quantité de potasse en solution alcoolique. Après une heure d'ébullition, au reflux, on a distillé l'alcool et acidulé. Il s'est séparé une huile douée d'une forte odeur de paracrésol. On l'a agitée longtemps avec une solution de carbonate de sodium. La solution alcaline séparée, épuisée à l'éther et acidulée fournit encore une huile. On épuise celle-ci avec une solution de carbonate de sodium. On agite cette dernière avec de l'éther, on sépare la solution aqueuse, dont on chasse l'éther en solution en la chauffant au B.M., on filtre, on acidule, après refroidissement, et, on obtient, enfin, une substance solide, en flocons un peu colorés, qu'on a réussi à purifier complètement par plusieurs cristallisations dans l'alcool dilué et finalement par une cristallisation dans l'éther de pétrole.

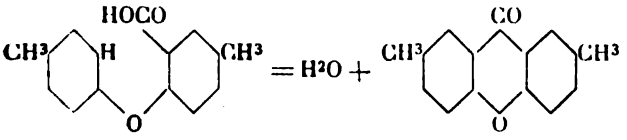
L'acide paracrésyl-oxy-paracrésylorthométhyloïque fond en tube étroit à 113-114°.

Analyse. — Matière, 0^{gr},2025 ; CO^2, 0^{gr},552 ; H^2O, 0^{gr},111 — Soit en centièmes, trouvé : C, 74.34 ; H, 6.09 — Théorie pour $C^{15}H^{14}O^3$: C, 74.4 ; H, 5.8.

La constitution de cet acide résulte de sa transformation en pyrone.

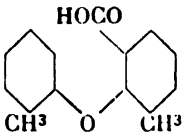
Transformation de l'acide paracrésyl-oxy-paracrésylméthyloïque en diméthyl-4.4'-diphénopyrone.

Une petite quantité de cet acide, placée dans un tube à essai, a été additionnée de quelques centimètres cubes de SO^4H^2 concentré et chauffée environ une demi-heure au B. M. bouillant. La solution obtenue, versée dans l'eau, donne un précipité blanc qui, après traitement à la soude, à l'eau et cristallisation dans l'alcool chaud, se transforme en belles aiguilles, légèrement jaunes, fondant à 142°, de diméthyl-4.4'-diphénopyrone, engendrée d'après :



De cette transformation découle nettement la constitution de cet acide qui est bien le diméthyl-4.4'-phénoxy-phénéméthyloïque-6.

Acide orthocrésyl-oxy-orthocrésylorthométhyloïque
(Diméthyl-2.2'-phénoxy-phénéméthyloïque-6)

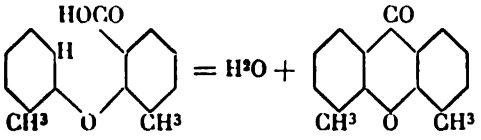


Ce nouvel acide a été obtenu en partant du carbonate d'orthocrésol et du carbonate de sodium par un procédé et un mode opératoire identiques à ceux que nous venons de décrire pour la préparation de l'acide précédent.

Cristallisé dans l'éther de pétrole, il fond à 115°.

Traité par l'acide sulfurique concentré à 100°, il se transforme en diméthyl-diphénopyrone fusible à 172°.

Cette transformation, représentée par les schémas suivants :



fixe la constitution de cet acide, qui est bien le diméthyl-2.2'-phénoxy-phéneméthyloïque-6.

(Institut chimique de Lille.)

EXTRAITS DES MÉMOIRES FRANÇAIS

Existence chez les végétaux d'un ferment soluble réduisant les nitrates; **J. E. ABELOUS** et **J. ALOY** (*C. R. Soc. de biol.*, 25 juillet 1903, p. 1080). — MM. Abelous et Gérard ont démontré qu'il existe dans les cellules animales une diastase capable de transformer les nitrates en nitrites et le nitrobenzène en phénylamine.

MM. Abelous et Aloy démontrent qu'une semblable diastase peut être extraite des cellules des tubercules et des germes de la pomme de terre. — Ces tissus végétaux sont hachés puis broyés et écrasés à la presse ordinaire, puis à la presse hydraulique. Le suc obtenu possède la propriété de réduire les nitrates; pour le démontrer, on mélange 50 cc. de ce suc, 50 cc. d'une solution aqueuse de nitrate de potasse à 4 0/0, 5 cc. de chloroforme pour aseptiser et 0gr,10 de carbonate de potasse pour alcaliniser; ce mélange est abandonné dans le vide à 40° pendant 20 heures, puis examiné au point de vue de la présence des nitrites. On trouve toujours une assez forte proportion de ces sels; un mélange témoin, ne différant du précédent que par la substitution du suc bouilli au suc non bouilli, ne contient pas de nitrites après un séjour de 20 heures dans le vide à 40°.

Cette propriété réductrice du suc de pomme de terre doit être rapportée à une diastase, car elle persiste en présence d'agents aseptisants et cytotoxiques, tels que le chloroforme, le fluorure de sodium, le phénol; car son activité varie avec la température comme celle des diastases, présentant un maximum vers 40° et disparaissant à une température plus élevée; car enfin l'agent de la transformation est précipité par l'alcool fort, soluble dans l'eau, soluble dans la glycérine, etc. ARTHUS.

Quelques nouveaux documents concernant le cuivre hématique des invertébrés et la capacité respiratoire de l'hémocyanine; **Charles DHÉRÉ** (*C. R. Soc. de biol.*, 17 octobre 1903, p. 1161). — M. Dhéré a déterminé la quantité de cuivre contenu dans 100 cc. de sang de poulpe, de crabe, de tourteau, d'araignée

de mer, et, dans quelques cas, la quantité correspondante d'oxygène. Voici ses résultats :

	100 cc. de sang contiennent :	
	Oxygène.	Cuivre.
Poulpe (octopus vulgaris).....	3cc,9 à 4cc,2	23,0 à 28,5
Crabe (carcinus mœnas).....	»	8,5 à 10,0
Tourteau (cancer pagurus).....	1cc,6	5,5 à 7,0
Araignée de mer (maja squinado).....	»	3,0 à 4,5

L'hémocyanine existe encore, au moins partiellement, dans le sang de crustacés conservé 3 ans en vase clos et ayant subi la putréfaction; mais elle n'existe plus dans les sangs putréfiés en vases ouverts, donc au contact de l'air. ARTHUS.

Diazoréaction d'Ehrlich, sa cause déterminante dans l'urine; L. MONFET; (*C. R. Soc. de biol.*, 7 novembre 1903, p. 1275). — Dans la plupart des affections fébriles, dans la fièvre typhoïde notamment, l'urine, traitée par un composé diazoïque, donne naissance à un dérivé azoïque, d'un rouge plus ou moins intense (diazoréaction d'Ehrlich). Si, au moyen de l'extrait de Saturne ammoniacal, on précipite dans une urine les phénols sulfoconjugués, (sulfoconjugués et glycoconjugués, si l'urine contient de l'indican), si on traite le précipité par une solution chaude d'acide tartrique, pour enlever le plomb, et si on tente la diazoréaction sur les liquides filtrés, on obtient toujours un résultat positif, que l'urine renferme ou ne renferme pas d'indican; la diazoréaction est toutefois plus intense dans le cas d'urine à indican. La diazoréaction étant négative avec les phénolsulfates et les crésolsulfates, on est conduit à la rattacher aux composés de l'indol et du scatol. On trouve une vérification de cette hypothèse dans ce fait que l'extrait aqueux d'indigofera officinalis, traité comme on a ci-dessus traité les urines, donne la diazoréaction. Ce sont donc l'indol et le scatol, sulfoconjugués dans l'urine normale, sulfoconjugués et glycoconjugués dans l'urine pathologique, qui déterminent la diazoréaction d'Ehrlich. ARTHUS.

Recherches sur la formation de l'acide urique dans l'organisme animal. — Transformation de la caféine et de la xanthine en acide urique; A. VALENTI (*Arch. ital. de Biol.*, t. 39, fasc. 2, p. 203; 10 novembre 1903). — La caféine et les autres xanthines méthylées se transforment dans l'organisme animal, perdant graduellement leurs méthyles. En effet, parmi les produits

d'élimination, à la suite de l'administration de caféine, de théobromine, etc., on peut reconnaître des dérivés méthylés inférieurs et de la xanthine, en proportions vaiables dans les diverses espèces animales. Mais ces produits ne représentent que des intermédiaires entre les substances injectées et les substances de complète transformation dans l'organisme. Quels sont ces produits de complète transformation? En raison des affinités chimiques de la xanthine et de l'acide urique, M. Valenti recherche comment se comporte l'élimination urique, chez le pigeon qui a reçu une injection de xanthine; il la trouve très notablement augmentée. On sait que Minkowski et Mach ont établi qu'il en est de même à la suite d'injection d'hypoxanthine chez le poulet. En injectant chez le pigeon, sous la peau, de la caféine, M. Valenti établit de même qu'une partie de cette caféine, 1/10 environ, se transforme en acide urique urinaire. Enfin M. Valenti montre que cette transformation des corps xanthiques enacide urique se fait dans le foie vraisemblablement, tout au moins en ce qui concerne le pigeon, il établit en effet que la pulpe de foie de bœuf possède *in vitro* la propriété de transformer en acide urique de la xanthine à elle ajoutée. ARTHUS.

Étude des ferments digestifs chez quelques invertébrés Victor **HENRY** (*C. R. Soc. de biol.*, 14 novembre 1903, p. 1316). — Dans le suc sécrété par le foie de l'octopus et de la sepia, M. Henry a reconnu la présence d'une amylase et d'une diastase protéolytique; le suc sécrété par le pancréas de ces deux céphalopodes contient les mêmes diastases; l'intestin ne contient aucune substance capable, comme l'entérokinase des vertébrés, d'augmenter l'activité protéolytique de la sécrétion pancréatique.

ARTHUS.

Oxydation de la vanilline par le ferment oxydant des champignons; **R. LERAT** (*C. R. Soc. de biol.*, 14 novembre 1903, p. 1335). — Quand on fait agir sur la vanilline en solution aqueuse à 1/50 le ferment oxydant de champignons du genre Russule, — une macération aqueuse chloroformée de ces champignons frais, mondés et broyés, — il se produit un précipité grisâtre cristallin, surtout quand le mélange est traversé par un courant d'air humide. Ce dépôt, étant séparé par filtration et longuement lavé à l'eau, est presque insoluble dans l'eau bouillante et dans la plupart des solvants organiques; il est légèrement soluble dans l'acide acétique cristallisable, et très soluble dans les alcalis étendus. Pour le purifier, on le dissout dans la soude étendue; on filtre

et on reprécipite par un courant d'acide carbonique. Le corps obtenu fond à 302-305° au bloc de Maquenne. M. R. Lerat considère ce corps comme identique à la déhydrodivanilline, obtenue par Tiemann dans l'action du perchlorure de fer sur la vanilline (*D. ch. G.*, 1885, t. 18, p. 3493). Il en donne pour preuves les faits suivants : 1° les deux corps fondent à 302-305°; 2° l'un et l'autre se décomposent par la chaleur à une température plus élevée en donnant un résidu, efflorescence blanche cristalline identique dans les deux cas; 3° les éthers diméthyliques de ces deux corps, obtenus par l'action de l'iodure de méthyle sur leurs dérivés sodés, sont identiques et notamment fondent à la même température 135-136°. M. Lerat rappelle que M. Bougault [*Journ. de Ph. et de Ch.* (6), 1902, t. 16, p. 49] a constaté que la morphine est, dans les mêmes conditions oxydée et transformée en déhydromorphine. ARTHUS.

Études sur les microbes nitrificateurs; **E. BOULLANGER** et **L. MESSOL** (*Ann. de l'Institut Pasteur*, t. 17, n° 7, p. 492-516; 25 juillet 1903). — Les auteurs ont étudié les conditions de culture des ferments nitreux et nitriques. Le ferment nitreux est tué par un chauffage de 5 minutes à 45°. le ferment nitrique à 55°, la température optimum de culture est 37° pour les deux ferments. La nitrification est accélérée par culture des ferments sur des scories placées dans de petits tonneaux tournants. La production de nitrite est arrêtée dans des liquides contenant de 30 à 50 grammes par litre de sulfate d'ammoniaque, elle est ralentie pour 8 à 10 grammes de nitrite de magnésie et arrêtée pour 13 à 15 grammes. Les nitrates de soude et de potasse gênent à la dose de 1 à 5 grammes par litre. Ceux de chaux et de magnésie à 1 0/0 au moins. La transformation des nitrites en nitrates est rendue difficile par la concentration du milieu en nitrite ou nitrate, elle est arrêtée par une dose de 20 grammes par litre de nitrite ou 25 grammes de nitrate. Le nitrate de chaux ralentit la nitration à la dose de 12 grammes par litre. C. HEUPEL.

BIBLIOGRAPHIE

L'alimentation et les régimes; par **M. Armand GAUTIER**. (Masson et Cie, éditeurs.)

En réparant sans cesse les pertes dues au fonctionnement, l'alimentation agit d'une façon continue sur les individus et les race elle en modifie les organes, les caractères extérieurs, le tem rament, l'aptitude au travail physique et intellectuel.

Il m'a semblé utile pour le chimiste, le physiologiste et médecin qu'un si important sujet fût exposé par un biologiste à lumière si pénétrante que nos connaissances actuelles et méthodes modernes de contrôle projettent sur ces délicates qu tions.

Après les avoir étudiées au laboratoire et dans mes co publics, je les expose avec détail dans l'ouvrage que je pu aujourd'hui.

Cet ouvrage est divisé en trois parties : *les principes — aliments — les régimes.*

Dans la Première partie, je fais connaître les principes génér de l'alimentation normale, la nature et les proportions relati des matériaux nécessaires; leurs coefficients d'utilisation, le équivalents isodynames, leur suppléance possible mais limitée mesure de leur aptitude à fournir du travail ou de la chaleur.

Dans la Seconde partie, je fais connaître la composition, caractères, les diverses applications de chacune des substan alimentaires usuelles.

Dans la Troisième partie, j'examine l'action des régimes sur santé, les caractères, les aptitudes des individus; les variati nécessitées par l'âge, le mode de fonctionnement, les états pa logiques divers. J'étudie les régimes exclusifs, excessifs, ou suffisants. Enfin, je termine par l'exposé des méthodes qui mettent au chimiste de se rendre exactement compte des e d'un régime donné d'après le relevé et l'examen précis du nutritif.

20 Mars 1904 3e série, t. XXXI-XXXII, n° 6

Stanford University Libraries APR 12 1904

BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

COMPRENANT

LE PROCÈS-VERBAL DES SÉANCES, LES MÉMOIRES

PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ

L'ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

PUBLIÉS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER

LA REVUE DES BREVETS, ETC.

COMMISSION D'IMPRESSION :

MM. G. ANDRÉ, V. AUGER, A. BÉHAL, G. BERTRAND, A. GAUTIER, M. HANRIOT, H. MOISSAN.

RÉDACTEURS :

MM. P. ADAM, V. AUGER, BLAISE, L. BOURGEOIS, L. BOUVEAULT, BURCKER, COPAUX, A. CORVISY, M. DELACRE, DESGREZ, J. DUPONT, FERNBACH, FREUNDLER, HÉBERT, LAMBLING, LESPIEAU, MARQUIS, P. REVERDIN, TH. SCHNEIDER, SIMON, VALEUR, VÈZES, WAHL, ED. WILLM.

Secrétaire de la rédaction : M. BÉHAL.

Ce numéro contient :

Procès-verbaux et Mémoires..... Tome XXXI, p. 273 à 352
Analyse des Travaux étrangers..... Tome XXXII, p. 353 à 432

Le *Bulletin* paraît en deux parties : Mémoires — Travaux étrangers, destinées à être, en fin d'année, classées et reliées séparément. Il est servi gratuitement à tous les membres de la Société.

Les personnes étrangères à la Société peuvent s'abonner aux prix suivants :

Un an : Paris, 30 fr. — Départements, 32 fr. — Union postale, 33 fr.

Périodicité bi-mensuelle (5 et 20 de chaque mois).

Les abonnements peuvent être pris aux bureaux de la Société, 8, rue Favart.

PARIS

MASSON ET Cie, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, Boulevard Saint-Germain (6e)

1904

GRANDS PRIX
PARIS 1889 & 1900

DE LAIRE & C

92, Rue Saint-Charles, PARIS

PRODUITS DE CHIMIE ORGANIQUE

USINES

92, Rue Saint-Charles et Quai des Moulineaux, 47

(PARIS) — (ISSY)

INSTRUMENTS DE PRÉCISION EN VERI

CONSTRUCTEUR
G. BERLEMONT, 11, rue Cujas — Paris.

Chargé des Cours du Travail du Verre à l'École de Physique et de Chimie et à la Faculté des Sciences de Paris.

INSTALLATION TECHNIQUE DE LABORATOIRES SCIENTIFIQUES ET INDUSTRIE

SOMMAIRE DU N° 6

Pages.

...s des procès-verbaux des séances 273

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

...NIAT-CHABAUD. Burette à remplissage et affleurement au zéro automatique, modèle per-...ant de ramener le liquide n'ayant pas servi dans le flacon 349
...(A.) et Marcel SOMMELET. Méthode de synthèse des aldéhydes 300
...(E. E.) et L. MARCILLY. Action des agents de déshydratation sur l'acide oxypivalique .. 308
...(E. E.) et L. MARCILLY. Sur l'acide αα-méthyléthylhydracrylique 317
...(André). Action du cuivre sur l'acide chlorique avec et sans le concours de l'élec-...se 287
...(André). Sur la formation de sels basiques de cuivre sous l'influence de l'électrolyse. 290
...(André). Sur le chlorate basique de cuivre 293
...(André). Sur l'électrolyse des chlorates alcalins et alcalino-terreux avec une anode ...ivre 293
...(H.) et G. GOGUELIA. Recherches relatives à la décomposition des carbonates alcalino-...x par le chlorure d'ammonium en presence d'eau 282
...(A. L.) et F. PERRIN. Sur l'acide diéthylisosuccinique 350
...(A.). Dosage colorimétrique du chrome 295
...(A.). Contribution à l'étude de l'action de l'acide chromique sur la diphénylcarbazide. 296
...(Charles) et Maurice BRACHIN. Sur les acétones à fonction acétylénique. Nouvelle ...de de synthèse des isoxazols 343
...(Charles). Sur de nouveaux dérivés des éthers cyanacétiques 325

EXTRAITS DES MÉMOIRES FRANÇAIS.

...(F.). Sur une méthode de synthèse des dérivés dihalogénés symétriques de la ben-...mone 351
...(H.). Sur l'aldéhyde o.-toluique 351

ANALYSE DES TRAVAUX ÉTRANGERS.

Chimie générale.

...(U. E.). Le mécanisme de la combustion 362
...(Wilder D.). Potentiel chimique et force électromotrice 354
...(Clara C.). Composition des couches superficielles de l'alcool amylique aqueux 357
...(C.-F.) et Carl HAMBUECHEN. Adhérences des dépôts métalliques 353
...(Harry Medforth). Les affinités relatives des acides polybasiques 358
...(James Charles). Courbes des points de congélation de plusieurs mélanges binaires de ...ances organiques, principalement de phénols et d'amines 360
...(E.). L'analyse électrochimique et les séries voltaïques 354
...(L.) Détermination du poids moléculaire des chlorures métalliques 363
...(A. V.). Composition des vapeurs entraînées par un courant d'air, mélangées d'acide ...que et d'acide azotique 362
...(F. J.) et I. BAUM. Raffinage du cuivre électrolytique 356
...(Arthur). La dynamique chimique des réactions entre le chlore et le benzène sous ...ce de différents agents catalytiques et de la lumière 358
...(Alfred Edwin Howard). Le sulfate d'ammonium cristallisé et la position de l'ammo-...dans la série des métaux alcalins 361
...(Victor Herbert). Les conditions de décomposition du nitrite d'ammonium 359

Chimie minérale.

...(G.). Sur le sous-oxyde de magnésium 368
... Encore sur l'autoxydation des sels céreux 369
...(C.). Sur l'oxygène rendu actif (VIII). Autoxydation des sels céreux et autoxydation ...te 368
...(H.). Sur les sels doubles du groupe alcalin (II) 365
...(Kenneth Harold). Note sur l'ozone. Dosage, solubilité et réaction avec l'eau oxy-... 363
... Sur les sels doubles du trichlorure d'antimoine 365
... Sur un sel double complexe des acides manganeux et tungstique 368
...(A.). Sur l'histoire de l'électrolyse de l'eau 363
...(P.). Sur la composition des sels halogènes 365
...(P.) et M. HAIMANN. Sels de chromotripropylènediamine 367
... Sur la solubilité des oxydes hydratés d'aluminium, glucinium et indium dans ...ique et les amines 366
... et G. WINTERFELD. Sur les bromures de soufre 364

SUITE DU SOMMAIRE

Page

VELEY (Victor Herbert) et John Job MANLEY. Plusieurs propriétés physiques et chimiques de l'acide nitrique fort.....
WAGNER (A.). Sur les spectres d'absorption des solutions des sels de didyme renfermant de l'acide phosphorique et sur l'orthophosphate de didyme.....
WERNER (A.) et N. GOSLINGS. Sur les sels carbonatopentamine-cobaltiques.....

Chimie organique.

AHRENS (F. B.) et W. BLUMEL. Sur quelques produits secondaires de la fabrication de l'aniline.
AUTENRIETH (W.) et C. PRETZELL. Sur l'addition d'aniline aux acides non saturés monobasiques et à leurs anilides.....
BISTRZYCKI (A.) et C. HERBEST. Sur le crobmogène des colorants hydroxylés du triphénylméthane, le diphénylquinométhane.....
BONE (William A.) et Richard V. WHEELER. L'oxydation lente du méthane aux basses températures (2e partie).....
BULOW (Carl) et G. RIESS. Benzopyranol quinoïdique dérivé de la 3.5-diméthoxybenzoylacétophénone.....
BULOW (Carl) et Herm. WAGNER. Sur l'acide 2-phényl-7-oxy-[1.4-benzopyronol]-4-carbonique et l'α-lactone en dérivant.....
CAVEN (Robert Martin). Amidines phosphoriques.....
CROSSLEY (Arthur William) et Paul HAAS. Action des composés halogénés du phosphore sur la dihydrorésorcine. — 2e partie : Dihydrorésorcine.....
DECKER (H.). Sur quelques dérivés de l'ammonium (XIII). — Action des alcalis sur l'iodométhylate de quinoléine.....
DECKER (H) et H. ENGLER. Sur quelques dérivés de l'ammonium (XII).....
DEKKER (J.). Recherches sur quelques constituants du cacao et du kola, et leur dosage.....
FICHTER (Fr.) et Ernst GRETHER. Un nouveau mode de formation du noyau benzénique.....
FORSTER (Martin Onslow). Etude de la série camphanique. — 11e partie : Les dioximes de la camphorquinone et autres dérivés de l'isonitrosocamphre.....
FORSTER (Martin Onslow) et Ernest Arthur JENKINSON. Etude de la série camphanique. — 12e partie : αα-Benzoylnitrocamphres et αα-benzoyliodocamphre.....
FURTH (Otto v.). Sur la suprarénine (Adrénaline).....

MASSON ET Cie, ÉDITEURS, 120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN, PARIS (6e

TRAITÉ DE CHIMIE MINÉRALE

PUBLIÉ SOUS LA DIRECTION DE

Henri MOISSAN

Membre de l'Institut

AVEC LA COLLABORATION DE MM.

ALOY, ANDRÉ, ASCOLI, AUGER, BROCHET, CHABRIÉ, CHARPY,
A. COLSON, COPAUX, DEFACQZ, DE FORCRAND, ENGEL, ÉTARD, FONZES-DIACON,
H. GAUTIER, GIRAN, HÉBERT, LEBEAU, LE CHATELIER,
G. LEMOINE, LEMOULT, LINDET, MASSOL, METZNER, MONIOTTE, PÉCHARD, SABATIER,
THOMAS, URBAIN, VERNEUIL, VIGOUROUX, VOGT

Secrétaire de la Rédaction : **Marcel GUICHARD**

5 volumes grand in-8° avec figures. . . . . *En souscription :* **125 fr.**

Pour la rapidité de la publication, *chaque volume sera divisé en deux fascicules*, paraîtront successivement. — Les souscripteurs paieront en retirant chaque fascicule prix marqué, mais le dernier fascicule leur sera fourni gratuitement ou à un prix tel qu'ils n'aient en aucun cas payé plus de 125 francs pour le total de l'ouvrage.

Les fascicules seront vendus séparément à des prix différents et fixés selon leur importance.

Le fascicule I de chaque volume sera vendu séparément *jusqu'à la publication du fascicule II.* A ce moment les deux fascicules seront réunis et *seul le volume complet* sera mis en vente. — Néanmoins le fascicule II de chaque volume continuera à être vendu séparément pour permettre aux acheteurs du fascicule I de compléter leur volume.

VIENNENT DE PARAITRE { TOME I. — **Métalloïdes**, fascicule I . . . . . **18 fr.**

BULLETIN DE LA SOCIETE CHIMIQUE DE PARIS

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 26 FÉVRIER 1904.

Présidence de M. HALLER, *président.*

Le procès-verbal est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres résidents :

M. BILLON (Jean), chimiste diplômé de la Faculté des sciences, 11, rue Cassette;

M. ROUGELET-DELATRE (Joseph), essayeur du commerce, chimiste diplômé de la Faculté des sciences, 8, rue Stanislas;

M. BUNEL, chimiste diplômé de la Faculté des sciences, 4, rue Victor-Considérant;

M. DROZ, 5, rue Flatters.

Sont nommés membres non résidents :

M. BEZIE (Eugène), pharmacien de 1re classe, 46, rue Desjardins, à Angers;

M. DANZEL (Lucien), pharmacien de 1re classe, à la Ferrière-sur-Risle (Eure);

M. le professeur HENDRIXSON (W. S.), College Grinnell, à Yowa;

M. MATHER (Enoch), professeur d'électrothérapie, 80, Park Place East, à Detroit (Michigan).

Sont proposés pour être membres résidents :

M. BERTHAUD (J.), ingénieur chimiste, 118, rue d'Alésia, présenté par MM. DUPONT et BARILLET;

M. GAY, 10, rue Jean-de-Beauvais, présenté par MM. SCHMIDT et BRUNEL.

Sont proposés pour être membres non résidents :

M. SANÉ, pharmacien de 1re classe, à Ancenis, présenté par MM. MOISSAN et LEBEAU;

M. Aymé (Albert), licencié ès sciences, 86, rue de la Concorde, à Toulouse, présenté par MM. Sabatier et Mailhe;

M. Faucon, chef des travaux à l'Ecole de pharmacie de Montpellier, présenté par MM. Massol et Béhal.

MM. André Brochet et Joseph Petit ont déposé un pli cacheté à la date du 22 février 1904.

M. Verneuil a déposé un pli cacheté à la date du 26 février 1904.

MM. Chassevant et Posternak ont déposé un pli cacheté à la date du 26 février 1904.

La Société a reçu pour la bibliothèque :

La *Revue générale de chimie pure et appliquée*, de Jaubert;

Les *Annales de la brasserie et de la distillerie*, de Fernbach;

Une Notice nécrologique de Luigi Bombicci, par Antoni Neviani.

M. Brunel expose les résultats qu'il a obtenus en appliquant aux phénols la méthode d'hydrogénation de MM. Sabatier et Senderens.

En opérant à une température de 165-170° en présence d'un excès d'hydrogène, les phénols sont régulièrement hydrogénés et donnent les alcools hydroaromatiques correspondants par fixation de 6 atomes d'H sur le noyau. Lorsque la température dépasse 170°, l'action catalytique du nickel sur les alcools formés dédouble ceux-ci en cétone et hydrogène.

Ce dédoublement, découvert par MM. Sabatier et Senderens, a été étudié par eux dans diverses séries. A 200° la quantité d'acétone formée représente une portion du mélange pouvant dépasser la moitié de celui-ci.

La réaction d'hydrogénation a été appliquée au phénol ordinaire, au thymol et au carvacrol. Le phénol fournit très facilement le cyclohexanol $C^6H^{11}OH$ avec un rendement sensiblement théorique. Le thymol est transformé en un liquide huileux incolore, à odeur forte de menthe, bouillant à 214°,5-217°. C'est un mélange de deux stéréoisomères $C^{10}H^{19}$-OH, l'un liquide, bouillant à 214°,5, l'autre cristallisé en longues aiguilles prismatiques fusibles vers 25°, bouillant à 217°.

L'hydrogénation du carvacrol est plus lente que celle des phénols précédents. Après complète réaction, on obtient un liquide huileux à odeur de thym et de safrol, bouillant à 218-221°. Il est constitué par deux stéréoisomères qui n'ont pas encore été séparés.

L'auteur continue ses recherches sur les alcools ainsi préparés.

M. Alb. Colson a étudié l'action du chlore sec sur les acétates anhydres en solution dans l'acide acétique pur, de façon à éliminer les réactions d'oxydation dues à l'action du chlore sur l'eau :

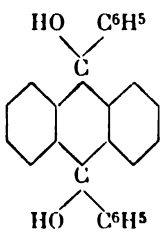
L'acétate de plomb donne le tétracétate dont la réaction sur l'eau donne lieu à des actions thermiques particulières;

L'acétate de baryum donne un acétochlorure acide;

Les autres acétates alcalinoterreux donnent des chlorures;

L'acétate de calcium paraît être le type d'une classe particulière d'acétates, et l'action de l'acide sulfureux sur ce corps confirmerait et étendrait cette manière de voir. M. Colson poursuit ses expériences sur ce sujet.

M. A. Haller communique à la Société, au nom de M. A. Guyot et au sien, des recherches entreprises sur l'action du bromure de phénylmagnésium sur l'anthraquinone. Ils ont obtenu une combinaison répondant à la formule :



qu'ils considèrent comme du γ-diphényl-γ-dihydroxy-dihydrure d'anthracène.

M. A. Haller demande également l'ouverture d'un pli cacheté déposé le 26 mars 1901, au nom de M. A. Guyot et au sien, sur le produit de condensation préparé en traitant une solution acétique de phénol et d'aldéhyde o.-nitrobenzoïque par de l'acide chlorhydrique. Des recherches récentes sur le même sujet, publiées dans une thèse inaugurale à Marbourg, par M. K. Siebert, obligent les auteurs à communiquer leurs premiers résultats. Comme le savant allemand, MM. A. Haller et Guyot ont obtenu, dans cette réaction, des aiguilles jaunes, d'un corps $C^{13}H^8NO^2Cl$, fondant au-dessus de 200° et possédant encore la fonction phénolique. Il est, en effet, soluble dans les alcalis et donne naissance à un dérivé méthylé (F. 141°), à un dérivé benzylé (F. 142°) et à un éther benzoïque (F. 231°).

Les solutions alcooliques de ce composé fournissent, avec des traces d'alcali, des liqueurs qui possèdent une fluorescence analogue à celle de la fluorescéine.

M. Freundler expose les résultats de ses recherches sur la méthode d'acylation en présence de pyridine. Il a déterminé les conditions de préparation des dérivés amidés secondaires et tertiaires, et il signale à ce propos quelques réactions de déplacement qui s'effectuent à basse température.

M. Freundler établit ensuite d'une façon définitive que la benzoylation est plus énergique à chaud, en solution pyridique qu'à froid, en présence de soude ou de potasse. Il montre également que l'emploi de la première méthode est limité par des réactions secondaires, et que le chlorure de benzoyle réagit en présence de la pyridine sur différents groupements fonctionnels (éther-sel, éther-oxyde, CH^2 malonique, etc.).

M. Simon expose la suite de ses recherches sur les uréides.

Société chimique de Paris. — Section de Lille.

SÉANCE DE JUIN 1903.

Présidence de M. Kolb, *président.*

Etaient présents : MM. Kolb, Buisine, Lambling, Cappelle, Vaillant, Sauson, Castel, Lenoble, Robyn, Lambling, Lemoult.

M. Lemoult fait une communication sur une nouvelle base organique contenant du phosphore. Il rappelle que M. Gilpin (*Am. chem. Journ.*, t. 9, p. 97) a obtenu par l'action de l'aniline sur PCl un corps qu'il a appelé le chlorophosphotétranilide $PCl(NHC^6H^5)^4$ sur lequel il lui a été impossible de fixer à la place du Cl un 5e groupe anilidé.

M. Lemoult montre que cette impossibilité provient de ce que ce Cl restant n'est pas un chlorure d'acide, mais un chlore de chlorhydrate; l'action de la soude alcoolique, ou de l'éthylate de Na sur le corps signalé par Gilpin, donne, en effet, du NaCl et un nouveau composé qui a des propriétés nettement basiques : le trianilidophénylphosphimide $(C^6H^5NH)^3{\equiv}P{=}NC^6H^5$, comme le montrent l'existence de son HCl, de ses sulfates, de son azotate et de son chloroplatinate.

Le chlorhydrate obtenu directement est extrêmement peu soluble dans l'alcool bouillant, d'où il cristallise à froid en gros cristaux courts; la cryoscopie dans le phénol a donné M=446,5 au lieu de 434,5, fond à 275° avec décomposition.

La base cristallisée de l'alcool, où elle est sensiblement plus soluble que le sel précédent, est en fines aiguilles blanches, fondant à 232°; elle est entièrement mise en liberté de ses sels par la soude alcoolique, et cette réaction peut servir de moyen de dosage du chlore dans le composé initial.

Remise en contact avec HCl en solut. alcool., elle régénère le chlorhydrate.

Le sulfate neutre s'obtient avec la plus grande facilité, en traitant la solut. alcool. du chlorhydrate par de l'acide sulfurique dilué, ce qui donne un précipité blanc insoluble dans l'alcool, fondant à 312-313°; ce sulfate mis en digestion avec de la soude alcoolique donne SO^4Na^2 et la base fondant à 232°.

Le bisulfate se prépare en employant un excès de SO^4H^2; la précipitation n'est pas complète, et l'alcool donne à froid des cristaux de formule $SO^4H^2(PN^4C^{24}H^{23})$.

L'azotate s'obtient par double décomposition entre le chlorhydrate et l'azotate d'argent, tous deux dissous dans l'alcool; la liqueur séparée de AgCl et concentrée donne de magnifiques aiguilles de $NO^3H(PN^4C^{24}H^{23})$, F. 240°.

Le chloroplatinate s'obtient facilement sous forme de très belles aiguilles jaunes, contenant 16,22 0/0 de platine; ceci achève de préciser la nature monoacide de cette nouvelle base, puisque la formule $2.PCl(NHC^6H^5)^4PtCl^4$ correspond à 16,16 0/0 de platine; quant à la formule de constitution, elle est la suivante :

$$(C^6H^5NH)^3 \equiv P=NC^6H^5.$$

L'auteur accompagne sa communication d'échantillons des corps qu'il décrit, tous très bien cristallisés.

M. Lenoble demande s'il n'y a pas lieu, en écrivant la formule des sels de cette base, de supposer l'N pentavalent

$$R^3 \equiv P=\overset{H}{N}\overset{Cl}{C^6H^5}.$$

M. Lemoult répond qu'il n'en est vraisemblablement pas ainsi dans le composé initial, le chlorphosphotétranilide, car il est probable que le Cl restant est fixé sur P, puisqu'il provient de PCl^5; par suite, il n'y a pas lieu de recourir à l'azote pentavalent pour écrire la formule des autres sels.

Société chimique de Paris. — Section de Lyon.

SÉANCE DU 12 FÉVRIER 1904.

Présidence de M. BARBIER.

MM. BARBIER et LESER ont traité la butanone-2 par le gaz chlorhydrique et ont obtenu l'homologue supérieur de l'oxyde de mésityle, la méthyl-3 heptène-3 one-5 :

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3\text{-}CH^2 \end{matrix}\!\!>\!C=CH\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}CH^3.$$

Cette nouvelle cétone incomplète bout à 158-160° sous la pression normale, son indice de réfraction est $n_D = 1,44636$, sa semicarbazone fond à 167-168°.

Ses propriétés chimiques sont très différentes de celles de l'oxyde de mésityle ; c'est ainsi qu'on peut l'hydrogéner aisément et la transformer en un alcool $C^8H^{16}O$, alors que dans les mêmes conditions, l'oxyde de mésityle ne fournit que des produits de polymérisation. Par contre, tandis que l'oxyde de mésityle fixe avec la plus grande facilité les éléments de l'ammoniaque et se combine aisément au malonate d'éthyle, son homologue supérieur est absolument réfractaire à l'action de l'ammoniaque et se soude fort mal au malonate.

M. GRIGNARD a essayé, en partant des combinaisons magnésiennes carboxylées de formule $R\text{-}C\lessdot^{O}_{O}\text{-}MgX$, de réaliser sur le deuxième atome d'oxygène la même réaction que sur le premier, de façon à obtenir des composés de la forme $\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>\!C\lessdot^{OMgX}_{OMgX'}$ dont l'hydrolyse aurait conduit à des cétones $R\text{-}CO\text{-}R'$.

Pour cela, sur une molécule $R\text{-}CO^2\text{-}MgX$ préparée à la manière habituelle par action de l'acide carbonique sur RMgX, dans la glace, il a fait tomber une molécule d'organo-magnésien R'MgX. La réaction est peu vive et l'a conduit dans tous les cas étudiés jusqu'ici, non à la cétone étendue, mais à l'alcool tertiaire $R\text{-}C(OH)\lessdot^{R'}_{R'}$.

Les rendements sont généralement bons et cette réaction peut être utilisée comme mode de préparation. Ainsi l'auteur a obtenu jusqu'à présent comme alcools nouveaux :

1° *Le diéthylisoamylcarbinol* qui bout à 83-86° sous 15 mm.; $d_0 - 0,852$, $d^4_{10,4} = 0,844$, $n_D = 1,44092$. Son acétate bout à 93-94° sous 14 mm.; il se forme en même temps un hydrocarbure qui n'est pas encore étudié.

2° L'*isobutyldiisoamylcarbinol*, bouillant à 126-129° sous 15 mm.; $d_0 = 0,8498$, $d^4_{10,4} = 0,8416$, $n_D = 1,44864$.

Le *phényldiéthylcarbinol* qui bout à 101-102° sous 11 mm.; $d_0 = 1,0029$, $d^4_{11} = 0,9936$, $n_D = 1,52672$.

En même temps que cet alcool, il se fait assez abondamment de l'éthyldiphénylcarbinol fusible à 92° comme celui de M. Masson et distillable à 170-172° sous 14 mm. Sa présence est due vraisemblablement à ce que l'action de CO^2 sur C^6H^5MgBr, donne une certaine quantité de benzophénone, ainsi que la signalé Schrœter (*D. ch. G.*, t. 36, p. 3005; 1903).

M. Grignard continue cette étude en vue principalement de rechercher si la réaction peut être limitée à la formation des cétones et il désire se réserver d'étudier parallèlement l'action de l'anhydride sulfureux sur les combinaisons organomagnésiennes.

MM. Seyewetz et Gibello ont reconnu la possibilité de transformer le trioxyméthylène en composés de la classe des sucres par chauffage, au bain-marie bouillant, des solutions de ce corps dans le sulfite de soude. Ils ont constaté que, suivant les proportions relatives de réactifs, on obtient des composés sucrés, tantôt incolores, tantôt colorés en jaune et en brun, et ont déterminé les proportions donnant le meilleur rendement soit en sucre incolore, soit en sucre coloré. Ce rendement a été évalué d'après la proportion d'osazones brutes que fournit le composé sucré par chauffage pendant 1 heure 1/2 avec l'acétate de phénylhydrazine en suivant la méthode de Fischer.

Les auteurs ont cherché à déterminer la nature des osazones qui se forment dans les différentes opérations sans distinction des variations que peuvent produire les diverses proportions des réactifs, en mélangeant les osazones brutes provenant d'une série de dix opérations faites dans des conditions variables. S'inspirant des procédés de purification indiqués par Fischer et par Lœw a propos de la transformation de la formaldéhyde sous l'action des bases, en composés sucrés, les auteurs ont adopté une méthode de purification qui leur a permis d'isoler de la β-*formosazone* fondant

à 148°, de la *glycérosazone* fondant à 131° et un *composé infusible* qu'ils croient être un sulfite double de phénylhydrazine et de sodium.

MM. Seyewetz et Gibello ont cherché en outre à caractériser la nature des composés sucrés qui prennent naissance d'une part dans le cas où on obtient un produit brut incolore et d'autre part dans le cas où ce produit est coloré, Ils ont remarqué que si l'on refroidit les sucres bruts mélangés à l'acétate de phénylhydrazine 5 minutes après les avoir portés au bain-marie bouillant, on obtient une abondante cristallisation d'osazone qui après purification fond à 123° et qu'ils ont identifiée avec la formosazone. Ils ont pu, du reste, isomériser ce produit et le transformer en β-formosazone signalée plus haut, fond à 148°. En poursuivant le chauffage pendant 1 heure 1/2 avec l'acétate de phénylhydrazine ils ont obtenu la transformation totale en osazones brutes. Ces osazones ont été traitées par une méthode de purification analogue à celle employée plus haut qui leur a permis d'isoler dans le cas du composé sucré coloré, outre la formosazone, de l'*α-acrosazone* fondant à 216°, de la *glycérosazone* fondant à 131° et un composé sulfitique infusible identique à celui signalé plus haut.

Avec le composé sucré incolore ils n'ont pu isoler que de la formosazone et le composé sulfité infusible. Dans le cas du dérivé sucré coloré ils ont pu séparer une petite quantité d'osazone qu'ils croient être de la *glucosazone*. Les auteurs ont également préparé les sucres bruts incolores et colorés à l'état de sirops et ont constaté qu'ils ne pouvaient pas subir la fermentation alcoolique et étaient dépourvus de pouvoir rotatoire.

Société chimique de Paris. — Section de Toulouse.

SÉANCE DU 29 JANVIER 1904.

Présidence de M. Surre, *président.*

M. Camichel, continuant ses recherches sur l'utilisation de la photographie en spectrophotométrie, a repris l'étude des phénomènes découverts par M. Villard : destruction par la lumière du voile produit par les rayons X. Il a étudié les divers cas qui

peuvent se présenter et montré, en particulier, les phénomènes de renversement produits par les rayons X.

MM. Paul Sabatier et J.-B. Senderens sont parvenus par leur méthode générale d'hydrogénation directe à hydrogéner régulièrement l'aniline. L'opération qui se fait bien à 190°, produit :

1° De la cyclohexylamine $C^6H^{11}.NH^2$, bouilllant à 134-135°, identique à celle que Baeyer avait obtenue par une autre voie;

2° De la dicyclohexylamine $(C^6H^{11})^2NH$, bouillant à 145° sous 30 mm., solidifiable en prismes allongés qui ne fondent qu'au-dessus de 20°, alcali secondaire énergique, non encore décrit, qui bleuit le tournesol, donne un carbonate, mais ne fournit pas de réactions colorées avec les réactifs oxydants qui en donnent avec l'aniline ou la diphénylamine;

3° De la cyclohexylphénylamine $C^6H^{11}.NH.C^6H^5$, bouillant à 170° sous 30 mm., solidifiable en rhombes aigus, alcali secondaire, non encore décrit, qui bleuit le tournesol, et donne des réactions colorées, particulièrement une belle coloration pourpre avec l'acide iodique.

Ces deux derniers alcalis se détruisent partiellement quand on les distille à la pression ordinaire, en dégageant de l'hydrogène et laissant de la diphénylamine $(C^6H^5)^2NH$.

Les auteurs poursuivent l'étude des homologues de l'aniline.

M. Job décrit un nouveau procédé pour la détermination des points de fusion aux températures élevées. — Dans une enceinte lentement chauffée on place côte à côte un pyromètre et une petite pipe en terre réfractaire. Par le tube de la pipe on fait passer un courant constant d'oxygène ou d'hydrogène que débite un voltamètre spécial muni d'un indicateur de pression. Dans le creuset de la pipe on loge quelques grains du solide à étudier, en ayant soin qu'ils ne s'opposent pas au libre écoulement du gaz. — Dès que la fusion se produit, la première goutte liquide vient obturer le tube d'écoulement. Au même instant, la pression monte brusquement dans le voltamètre; à ce moment on lit l'indication du pyromètre, qui marque la température de fusion. Cette méthode, très précise, a l'avantage de s'appliquer à de très petites quantités de matière.

MM. Paul Sabatier et Alph. Mailhe ont appliqué le procédé Grignard à la cyclohexanone préparée par la méthode Sabatier et Senderens, et ont pu ainsi déjà préparer trois alcools tertiaires, dont deux encore inconnus : le méthylcyclohexanol-$_{11}$, bouillant à

155°, solidifiable dans l'eau froide, identique à celui que Markownikoff avait déjà obtenu par une autre voie; l'éthylcyclohexanol-$_{11}$, bouillant à 167-169°, solidifiable en magnifiques aiguilles; le propylcyclohexanol-$_{11}$, bouillant à 80-82° sous 18 mm. Ils ont préparé divers dérivés de ces alcools, et poursuivent la synthèse de composés similaires.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 50. — Recherches relatives à la décomposition des carbonates alcalino-terreux par le chlorure d'ammonium en présence d'eau; par MM. H. CANTONI et G. GOGUELIA.

C'est à l'instigation de M. le professeur Louis Duparc que nous avons entrepris des recherches relatives à la décomposition des carbonates alcalino-terreux par les chlorures alcalins en présence d'eau — aux réactions réversibles qui s'établissent, et, à un état particulier d'équilibre. Nous ne décrirons ici que l'action du chlorure d'ammonium sur les carbonates barytiques, calciques et strontianiques. Nous avons étudié l'action du chlorure sur les carbonates à l'ébullition et à froid, c'est-à-dire à la température ordinaire.

A. — *Action du chlorure d'ammonium sur le carbonate de baryum en présence d'eau et à l'ébullition.*

Quand on ajoute à une solution de chlorure d'ammonium de concentration moyenne, du carbonate de baryum pulvérisé et qu'on chauffe à l'ébullition pendant un certain temps, une partie ou la totalité du carbonate de baryum — suivant les conditions dans lesquelles s'effectue l'opération — passe en solution à l'état de chlorure de baryum.

La solution filtrée, qui ne doit contenir que du chlorure de baryum et d'après l'équation de H. Schreib (1) du carbonate d'ammonium, ne se trouble nullement par le refroidissement. En

(1) *Zeit. angew. Ch.*, 1889, p. 211.

outre, nous n'avons pas constaté traces d'anhydride carbonique fixe. Tout l'acide carbonique s'échappe d'après l'équation suivante :

$$BaCO^3 + 2NH^4Cl = BaCl^2 + (NH^4)^2CO^3,$$

$$(NH^4)^2CO^3 = 2NH^3 + H^2O + CO^2.$$

Pour bien nous assurer que tout l'acide carbonique déplacé du carbonate de baryum s'échappe et ne se lie dans aucune proportion à l'ammoniaque, nous avons dosé le CO^2 qui se dégage pendant la décomposition.

L'acide carbonique trouvé correspond exactement à la quantité de carbonate de baryum passé à l'état de chlorure soluble. Le ballon, dans lequel se fait la double décomposition, est surmonté d'un réfrigérant pour que la concentration de la solution de chlorure d'ammonium soit constante pendant toute la durée de l'opération. Au haut du tube du réfrigérant, l'on a adapté un flacon laveur contenant de l'acide sulfurique. A la suite de ce flacon laveur, qui sert à retenir l'ammoniaque, se trouvent des tubes en U contenant du chlorure de calcium pour dessécher le gaz. Enfin, un appareil à potasse de Liebig renfermant une solution de potasse caustique (1 p. de KOH, 2 p. de H^2O) servant à retenir quantitativement l'anhydride carbonique.

Un courant d'air, qu'on a préalablement débarrassé de son acide carbonique, circule dans l'appareil et chasse tout le CO^2 dans le dispositif servant à le doser.

Nous avons fait différents essais pour déterminer les conditions de cette décomposition, en variant le temps d'ébullition et en variant la concentration de la solution de chlorure d'ammonium.

H. Schreib a déterminé dans un travail publié en 1889, la décomposition du carbonate de chaux par le chlorure d'ammonium, mais ces essais n'ont pas été effectués sur des solutions de concentrations différentes de NH^4Cl.

En prenant le 1/20 de la molécule gramme de carbonate de baryum et le 1/20 de la mol. gr. de chlorure d'ammonium dissous dans 500 cc. d'H^2O et après avoir chauffé à l'ébullition pendant 1 heure 30 minutes, nous avons obtenu, d'après plusieurs dosages gravimétriques de la solution filtrée, $1^{gr},5455$ de carbonate de baryum passé à l'état de chlorure soluble.

Nous voyons qu'au lieu d'avoir la quantité de carbonate de baryum solubilisée, correspondant au chlorure d'ammonium mis en présence, nous n'avons que les 5/16.

Nous avons répété cet essai dans les mêmes conditions en

augmentant le temps d'ébullition. Pendant 24 heures d'ébullition, la quantité de $BaCO^3$ décomposée était alors $2^{gr},1375$, soit les 10/23 de la quantité équivalente au chlorure d'ammonium mis en présence.

Dans un autre essai, nous avons chauffé à l'ébullition pendant 48 heures, nous avons obtenu $2^{gr},4732$ de $BaCO^3$ décomposé, soit la moitié de la quantité de carbonate de baryum correspondant à celle du chlorure d'ammonium mis en présence.

Dans une autre série d'expériences, nous avons augmenté successivement la concentration de la solution de chlorure d'ammonium. Avec $42^{gr},8$ de NH^4Cl. soit 16 fois plus qu'auparavant, et après avoir chauffé à l'ébullition pendant 1 heure 30 minutes, $7^{gr},946$ de $BaCO^3$ se sont décomposés. La quantité constante de carbonate de baryum dans ces deux séries d'essais était $9^{gr},87$.

B. — *Détermination du temps nécessaire à la décomposition complète du carbonate de baryum.*

Pour arriver à déterminer le temps nécessaire pour la complète transformation du carbonate en chlorure par l'action prolongée du chlorure d'ammonium en présence d'eau et à l'ébullition, nous avons fait deux séries d'expériences : l'une, avec des quantités différentes de chlorure d'ammonium dans une quantité d'eau constante en présence d'un poids invariable de carbonate de baryum et à l'ébullition; l'autre, avec la mol. gr. de $BaCO^3$ et deux fois la mol. gr. de NH^4Cl dans 500 cc. d'eau et à l'ébullition pendant des temps variables. Nous donnerons successivement les résultats des différentes expériences.

Quand on chauffe à l'ébullition dans un ballon à fond rond en verre d'Iena, de 1000 cc. de capacité surmonté d'un réfrigérant, du carbonate de baryum pulvérisé et une solution de chlorure d'ammonium de concentration donnée et pendant un temps donné, tout le carbonate de baryum mis en présence se décompose et passe à l'état de chlorure de baryum. La liqueur qui est dans le ballon a un aspect laiteux au commencement de l'opération, par suite de la présence du carbonate de baryum insoluble; elle devient parfaitement limpide et ne contient plus trace de $BaCO^3$ après l'avoir chauffée à l'ébullition pendant un temps convenable.

$197^{gr},4$ de chlorure d'ammonium dans 500 cc. d'eau ont décomposé $9^{gr},87$ de carbonate de baryum presque instantanément; au moment où l'ébullition commençait, la liqueur était devenue parfaitement limpide.

Avec le poids moléculaire du NH^4Cl, soit 53gr,5 dans 500 cc. d'eau il a fallu 45 minutes pour décomposer 9gr,87 de baryum.

Il nous a fallu chauffer à l'ébullition pendant 16 heures pour décomposer 9gr,87 de $BaCO^3$ avec une solution de 21gr,4 de NH^4Cl dans 500 cc. d'H^2O. Ces quelques chiffres suffisent pour montrer combien le $BaCO^3$ est décomposé par les solutions de NH^4Cl à l'ébullition.

Ces différents essais ont été faits avec le même carbonate de baryum au même état de pulvérisation. Le travail de M. H. Schreib (1) démontre bien les différentes actions du chlorure d'ammonium sur les différents carbonates de calcium et l'importance qu'a, dans ces déterminations, l'état du carbonate employé.

C. — *Action du chlorure d'ammonium sur les carbonates de baryum, calcium et de strontium en présence d'eau et à la température ordinaire.*

Carbonate de baryum. — Quand on ajoute à une solution de chlorure d'ammonium, de concentration moyenne et à la température ordinaire, du carbonate de baryum pulvérisé, on constate, qu'après un temps assez long, une partie du carbonate de baryum s'est décomposée.

Nous avons fait plusieurs essais à la température ordinaire, pendant un même temps mais avec des solutions de chlorure d'ammonium de concentrations moyennes différentes.

Lorsque nous avons mis en présence une solution de poids mol. gr. de chlorure d'ammonium soit 53gr,5 dans 1000 cc. et un excès de carbonate de baryum pulvérisé pendant 98 jours à la température ordinaire, soit à 15°, 0gr,919325 de $BaCO^3$ s'était décomposé.

En opérant absolument dans les mêmes conditions, même temps, même température, mais avec une solution à 10 0/0 de chlorure d'ammonium, 1gr,255651 de $BaCO^3$ s'était décomposé.

Nous avons obtenu 1gr,5 de $BaCO^3$ décomposé en opérant exactement dans les mêmes conditions, mais avec une solution de chlorure d'ammonium contenant 200 gr. de NH^4Cl par litre (20 0/0).

Carbonate de calcium. — Les résultats obtenus avec le carbonate de calcium sont différents de ceux obtenus avec le carbonate de baryum. Ils sont beaucoup plus faibles.

En opérant avec une solution (P. M. gr.) à 5.35 0/0 de NH^4Cl

(1) *Zeit. angew. Ch.*, 1889, p. 211.

pendant 98 jours, du 27 janvier au 4 mai 1903, à la température ordinaire (15°) en présence d'un excès de $CaCO^3$, $0^{gr},42252$ s'était transformé en $CaCl^2$.

Avec une solution à 10 0/0 de chlorure d'ammonium, nous avons obtenu $0^{gr}60144$ et $0^{gr},6480$ avec une solution à 20 0/0; le temps et la température étant constants.

Carbonate de strontium.. — Le carbonate de strontium est des trois carbonates alcalino-terreux le plus difficilement décomposable par les solutions aqueuses de chlorure d'ammonium.

Après avoir laissé pendant 98 jours une solution à 5.35 0/0 de NH^4Cl en présence d'un excès de carbonate de strontium à la température ordinaire (15°) $0^{gr},17944$ de carbonate s'était décomposé.

En opérant absolument dans les mêmes conditions, mais avec une solution à 10 0/0 de chlorure d'ammonium, $0^{gr},25936$ s'était décomposé.

Avec une solution à 20 0/0 de chlorure d'ammonium, nous avons obtenu $0^{gr},35808$ de $SrCO^3$ décomposé.

Tous les essais à froid, c'est-à-dire à la température ordinaire ont été faits dans des récipients spéciaux fermés hermétiquement. La température constante a été scrupuleusement observée, dans les limites du possible, pendant les 98 jours.

Nous réunissons dans le tableau suivant les résultats obtenus des essais faits à froid des différents carbonates afin qu'ils puissent être facilement comparés.

Tableau de la décomposition des carbonates alcalino-terreux par des solutions aqueuses et froides de NH^4Cl.

Sol. de NH^4Cl en 0/0.	TEMPÉRATURE.	TEMPS en jours.	GRAMMES DE CARBONATE DÉCOMPOSÉ.		
			$BaCO^3$.	$CaCO^3$.	$SrCO^3$.
Sol. P. M. G. 5.35	15	98	0,91745	0,42252	0,17944
— 5.35	15	98	0,92120	0,42486	0,17830
Solution 10	15	98	1.255122	0,60144	0,25936
— 10	15	98	1.256180	0,61732	0,2606
— 20	15	98	1,50000	0,64800	0,35868
— 20	15	98	1,49640	0,64320	0,35890

NOTA. — Ces essais ont été faits du 27 janvier 1903 au 4 mai 1903.

Dans sa note de 1889 M. H. Schreib avait déclaré que le carbonate de calcium n'était pas décomposé par le chlorure d'ammo-

nium en solution aqueuse et froide. Il n'avait sans doute pas prolongé suffisamment ses essais, car nous voyons qu'avec une solution de NH^4Cl à 20 0/0, par exemple, l'on décompose $0^{gr},648$ de $CaCO^3$. (Un excès de $CaCO^3$ dans 1 litre de solution de NH^4Cl à 20 0/0, à 15° et pendant 98 jours.)

Nos essais nous montrent en outre la difficulté qu'il y a de débarrasser les alcalis des métaux alcalino-terreux dans l'analyse des silicates. (Dosage des alcalis.)

Après avoir désagrégé le silicate par l'HFl et H^2SO^4, l'on précipite l'acide sulfurique par le $BaCl^2$, puis par NH^3 l'on insolubilise le fer, l'alumine et une partie de la magnésie, et par le carbonate d'ammonium, l'on précipite la chaux du silicate et l'excès de $BaCl^2$. Nous sommes donc en présence de $BaCO^3$, $CaCO^3$, NH^4Cl, KCl et NaCl; en élevant légèrement la température, l'on solubiliserait une grande partie de nos carbonates. C'est pour cela qu'il faut une grande précaution et plusieurs calcinations successives pour débarrasser les alcalis des métaux alcalino-terreux.

L'attaque de ces différents carbonates par les chlorures alcalins nous fait supposer que ce phénomène de décomposition doit se répéter avec les oxalates, phosphates, sulfates, etc., alcalino-terreux.

Il est à remarquer enfin, que l'attaque du carbonate de strontium par le chlorure d'ammonium, et probablement par bien d'autres sels, fait que le dosage du strontium comme carbonate ne peut conduire à des résultats exacts que dans des circonstances exceptionnelles; par suite, quand il s'agit de doser les métaux alcalino-terreux, dans une liqueur qui renferme des substances salines et surtout des chlorures alcalins, il sera prudent de choisir de préférence une méthode volumétrique ou un procédé indirect.

Un travail complet, sur l'action des chlorures alcalins sur les divers carbonates, sera publié ultérieurement.

(Laboratoire de chimie analytique de M. le professeur L. Duparc, de l'Université de Genève.)

N° 51. — Action du cuivre sur l'acide chlorique avec et sans le concours de l'électrolyse; par **M. André BROCHET.**

L'acide chlorique attaque le cuivre plus ou moins énergiquement suivant sa concentration. Avec une solution renfermant 280 gr. par litre ClO^3H ($D = 1,15$), l'attaque vers 60-80° est tumultueuse, il y a dégagement de gaz chlorés mais la réaction se trouve rapidement calmée. A la température ordinaire, la dissolution est

rapide, le liquide s'échauffe, mais pas assez pour que la réaction devienne tumultueuse. Au fur et à mesure que l'on dilue l'acide, l'attaque devient de plus en plus faible. Avec l'acide normal (83^{gr},5 par litre) la dissolution est insignifiante à la température ordinaire (0^{gr},02 environ par 1/2 heure et par heure).

Sauf le cas d'un dégagement gazeux qui rend l'action irrégulière celle-ci peut être représentée par l'équation :

(1) $$2ClO^3H + 6Cu = CuCl^2 + 5CuO + H^2O.$$

L'acide chlorique en excès se trouve rapidement saturé par l'oxyde de cuivre formé, de sorte que la réaction totale est la suivante :

(2) $$12ClO^3H + 6Cu = 5Cu(ClO^3)^2 + CuCl^2 + 6H^2O.$$

On constate en effet que dans la dissolution du cuivre par l'acide chlorique, le rapport du poids du cuivre dissous au poids du chlore passé de l'état de chlorate à l'état de chlorure est environ de 5,36 ainsi que le veulent les réactions (1) et (2).

Lorsque tout l'acide est saturé, l'action du cuivre continue sur le chlorate ainsi formé.

Dans aucun cas, on ne constate de dégagement d'hydrogène comme cela a été indiqué dans l'action de l'acide chlorique sur le zinc ou l'amalgame de sodium (1).

Si nous électrolysons vers 60-80° l'acide chlorique concentré, avec une anode en cuivre, l'attaque sera naturellement très rapide et tumultueuse. Elle est également très rapide, mais sans dégagement gazeux dans le cas de l'acide normal.

Dans ces conditions on trouve également 5,36 comme rapport du cuivre dissous au chlore sous forme de chlorure. La réaction apparente de l'électrolyseur correspond donc aux réactions (1) et (2). Le cuivre dissous par le courant, de même que le cuivre dissous par action chimique, passe directement à l'état de chlorure et d'oxyde, ce dernier restant en solution, grâce à l'excès d'acide chlorique.

Dans l'électrolyse à froid, principalement avec la solution normale, on remarque que le cuivre se recouvre d'un dépôt blanc qui a été caractérisé comme chlorure cuivreux, ce dépôt n'est pas adhérent et l'on peut constater au-dessous que le cuivre est parfaitement décapé. A chaud, le métal est brillant et il n'y a pas de

(1) O. Dammer, *Handbuch der anorganische Chemie.*

dépôt de sel cuivreux dans ces conditions, est incompatible avec l'excès d'acide chlorique.

Le chlorure cuivreux, comme j'ai pu le constater, réduit, en effet, à froid, assez rapidement, l'acide chlorique normal. Si le chlorure est en excès, il y a formation de sels basiques complexes, si l'acide est en excès tout se dissout. A chaud la réaction est instantanée; elle est représentée par l'équation :

$$(3) \qquad 6Cu^2Cl^2 + 2ClO^3H = 7CuCl^2 + 5CuO + H^2O.$$

Avec l'acide concentré, même à froid, la réaction est compliquée par le dégagement de composés oxygénés du chlore.

Dans l'action de l'acide chlorique normal sur le cuivre sans l'intermédiaire du courant, le métal se recouvre au contraire d'un dépôt jaune d'hydrate d'oxyde cuivreux qui se comporte de la même façon que le chlorure et donne une réaction analogue à (3).

L'action de l'acide chlorique sur le cuivre avec ou sans le concours de l'électrolyse, telle qu'elle est représentée par les équations (1) et (2) n'est donc pas tout à fait complète, elle se produit en effet comme nous venons de le voir, par l'intermédiaire des composés cuivreux.

Je me suis servi pour ces essais du même dispositif employé pour des expériences déjà publiées (1).

L'appareil se compose d'un godet à teinture, en porcelaine de 500 cc. Ce modèle de récipient présente l'inconvénient de ne pas être transparent, ce qui est d'ordre secondaire pour les essais au bain-marie, par contre, il présente l'avantage d'être très solide et surtout très stable, grâce à la collerette qui permet de le placer directement sur les rondelles d'un bain-marie, qualité précieuse pour les opérations électrolytiques où l'on a souvent besoin de systèmes à agitation mécanique, placés dans des appareils compliqués. Une des électrodes est fixée au récipient, l'autre, généralement l'anode, à un agitateur mû par un moteur à air chaud.

Le godet, légèrement tronconique, d'une hauteur utile de 11 à 12 cm., de 7 cm. de diamètre à la base et 8 en haut, permet d'employer sans crainte de court-circuit des lames de 5 cm. de largeur, 15 cm. de hauteur, dont la surface utile est de un décimètre carré. La quantité de liquide employée pour chaque opération étant de 450^{cc},3. Au cas où les essais nécessitaient un vase poreux, celui-ci avait 14^{cm},5 de hauteur et 4,5 de diamètre. Dans ce cas on peut

(1) *Bull. Soc. chim.* (3), 1903, t. 29, p. 156.

utiliser 200 cc. dans chaque compartiment avec une électrode tournante de $2^{cm},5 \times 15$ cm., soit $50^{cm^2},2$ de surface utile.

Mes essais, la plupart avec une intensité de 4 ampères, ont porté sur l'acide chlorique, le chlorate de potassium et le chlorate de cuivre acidifiés par l'acide sulfurique. L'acide chlorique était obtenu en mélangeant des solutions bouillantes de chlorate de baryum et d'acide sulfurique à une molécule-gramme par litre, un léger excès de la première était employé pour n'avoir pas d'acide sulfurique dans la solution finale, qui après filtration, était environ normale. Pour les essais avec le chlorate de potassium acide, j'ai employé une solution renfermant par litre 50 gr. ClO^3K et 60 gr. SO^4H^2.

Le chlorate de cuivre était obtenu en mélangeant deux solutions bouillantes de chlorate de baryum et de sulfate de cuivre à une molécule-gramme par litre, laissant un léger excès de sulfate de cuivre et ajoutant après filtration et refroidissement 60 gr. par litre d'acide sulfurique.

Ces différents liquides attaquent le cuivre de la même façon. Leur action sous l'influence de l'électrolyse est également la même. Une cathode en platine était employée dans tous les cas. La tension aux bornes très basse (0,2 à 0,3 volt.) s'élève graduellement avec l'acide chlorique et le chlorate de cuivre ; avec le chlorate de potassium, elle reste sensiblement constante. Dans le cas de l'électrolyse de la solution acide de chlorate de cuivre, on constate au début un dépôt de cuivre sur la cathode, mais celui-ci ne tarde pas à disparaître.

Il y a lieu de remarquer que dans tous ces essais l'anode est attaquée d'une façon extrêmement régulière au lieu d'être perforée comme dans le cas de l'électrolyse du chlorate de potassium.

Ces différents essais montrent donc que le cuivre en présence d'acide chlorique se dissout à l'état cuivreux, mais que le sel ainsi formé se transforme plus ou moins rapidement en composés cuivriques sous l'influence de l'acide chlorique en excès.

N° 52. — Sur la formation de sels basiques de cuivre sous l'influence de l'électrolyse ; par M. André BROCHET.

Lorsque l'on électrolyse une solution de chlorate de cuivre avec une anode de ce métal, on constate la formation de sels basiques renfermant ainsi que la solution une certaine quantité de chlorure. Le dépôt métallique obtenu au pôle négatif est vilain, sans cohésion et renferme lui-même du chlorure.

L'anode est rongée de la même façon que dans l'électrolyse du chlorate de potassium; elle se creuse en de nombreux points et finit par être perforée, tandis que d'autres parties restent complètement indemnes. En poursuivant l'opération un temps suffisant l'anode est transformée en une sorte de dentelle assez originale.

Ces essais ont été faits dans l'appareil déjà décrit au sujet de l'action du cuivre sur l'acide chlorique, quelques-uns à la température ambiante, d'autres à la température du bain-marie.

Les conditions étaient les mêmes que dans le cas de l'électrolyse de l'acide chlorique. L'intensité était également de 4 ampères pour une lame de 1 décimètre carré. La force contre-électromotrice était de zéro, naturellement, et la tension aux bornes de 2 volts environ. Le chlorate du cuivre employé tenait une demi-molécule-gramme par litre.

Le précipité bleu pâle qui se forme et dont une certaine quantité est adhérente à l'anode est plus blanc dans la partie sous-jacente. Si on filtre la solution d'une part et si d'autre on lave rapidement l'anode avec une solution d'acide nitrique dilué (60 cc. par litre), sans action sensible sur le cuivre et par conséquent sans pouvoir réducteur sur le chlorate, on constate après dosage :

1° Que la quantité de cuivre à l'anode est plus grande que celle déposée sur le voltamètre;

2° Que le précipité et la solution contiennent une certaine quantité de chlore à l'état de chlorure;

3° Que la quantité de chlorure formée est plus grande que celle qui correspond à la réduction du chlorate de cuivre, en admettant que la réduction cathodique se passe dans ce sens, ce qui n'est pas le cas puisqu'il y a un dépôt de cuivre difficile d'ailleurs à évaluer.

Le rapport du poids du cuivre au poids du chlore à l'état de chlorure est plus grand que dans l'action de l'acide chlorique, cela tient à ce qu'il y a précipitation du cuivre et par conséquent peu ou point réduction du chlorate.

L'électrolyse du chlorate de cuivre, compliquée en apparence, devient très simple lorsque l'on connaît l'action du cuivre sur l'acide chlorique et le chlorate de cuivre.

Dans le mémoire précédent, j'ai étudié la première de ces actions et ai signalé antérieurement la seconde (1) qui demande quelques explications complémentaires.

La réduction du chlorate de cuivre par le cuivre soit en lame,

(1) *Loc. cit.*

soit en tournure se passe toujours de la même façon. Seule la rapidité de cette réaction varie. Dans tous les cas le cuivre se recouvre d'une couche d'hydrate cuivreux. Vraisemblablement, il y a formation de ce produit et simultanément de chlorure cuivrique. L'hydrate cuivreux s'oxyde aux dépens du chlorate. L'oxyde cuivrique ainsi formé s'empare du chlorure pour former un sel basique, mais comme il est en grand excès, il précipite également une certaine quantité de chlorate, pour donner un composé basique mixte. On constate en effet qu'il y a au début de la réaction une certaine quantité de chlorure en solution et que ce sel a à peu près complètement disparu au bout d'un certain temps.

Le composé obtenu par électrolyse est formé comme le précédent de chlorate et de chlorure qu'il est facile de mettre en évidence.

Les poudres obtenues par les deux procédés, dissoutes dans l'acide nitrique, donnent avec l'azotate d'argent un abondant précipité; toutes les deux fournissent avec l'acide sulfurique des composés oxygénés du chlore, mais tandis que des sels obtenus par électrolyse décrépitent avec violence, les autres donnent naissance à une réaction peu énergique.

Tous ces sels n'ont pas la même composition, mais dans tous le rapport $\frac{Cu}{Cl}$ est sensiblement constant et correspond à la formule donnée pour le chlorure basique de cuivre. Les différents produits obtenus par l'action du cuivre sur le chlorate, avec ou sans électrolyse, répondent donc à la formule :

$$Cu(A)^2 . 3Cu(OH)^2.$$

Dans laquelle Cl et ClO^3 peuvent se substituer l'un à l'autre en A^2. Mais alors que le sel obtenu par action directe du cuivre sur le chlorate renferme principalement du chlorure, ce qui explique l'absence de ce dernier sel en solution, comme nous l'avons vu, le produit électrolytique renferme presque autant de chlorate que de chlorure; par contre la solution est plus riche en chlorure. Ces différences tiennent peut-être à la richesse plus ou moins grande de la solution en chlorate; elles expliquent la différence d'action de l'acide sulfurique concentré.

Conclusions. — L'action du cuivre sur le chlorate de cuivre est identique à celle qu'il exerce sur l'acide chlorique. Elles se produisent à la suite l'une de l'autre lorsque l'on fait réagir le métal sur l'acide chlorique avec ou sans le concours de l'électrolyse. Dès

que l'acide est saturé, le chlorate entre en jeu, mais la vitesse de réaction est beaucoup moins grande. Il y a formation d'une part de sel cuivrique, d'autre de sel cuivreux, tantôt le chlorure, tantôt l'hydrate ; dans certains cas, peut-être même, toujours, le mélange des deux. Ces sels de cuivre s'oxydent aux dépens du chlorate ; suivant l'état d'acidité de la solution, l'hydrate de cuivre se dissout ou reste précipité entraînant du chlorate et du chlorure sous forme de sels basiques mixtes.

Il en résulte que le rapport du cuivre dissous au cuivre précipité dans le voltamètre varie de 1,5 à 2, suivant les conditions.

N° 53. — Sur le chlorate basique de cuivre; par M. André BROCHET.

Le chlorate basique de cuivre cristallisé $Cu(ClO^3)^2,3Cu(OH)^2$ a été obtenu par M. Bourgeois (1) en décomposant par la chaleur le chlorate de cuivre. Au cours des recherches précédentes j'ai constaté que ce sel basique s'obtenait amorphe dans les mêmes conditions que le chlorure basique, soit par action d'une base alcaline ou alcalino-terreuse sur le chlorate de cuivre en solution, soit par action de l'hydrate de cuivre sur un excès de chlorate en dissolution. Toutes ces réactions se passant aussi bien à froid qu'à chaud.

Le produit séché forme une poudre bleu verdâtre analogue aux sels basiques correspondants. Il répond à la formule indiquée par M. Bourgeois; cependant, il renferme toujours un excès d'hydrate de cuivre et une certaine quantité d'eau dont on ne peut le débarrasser ni à 100°, ni dans le vide.

N° 54. — Sur l'électrolyse des chlorates alcalins et alcalino-terreux avec une anode en cuivre; par M. André BROCHET.

MM. Bancroft et Burrows ont signalé les faits curieux qui se passent lorsque l'on électrolyse le chlorate de potassium avec une anode en cuivre. Dans un premier mémoire à ce sujet, j'avais de mon côté donné quelques explications de ces faits. J'ai étendu cette étude aux chlorates de sodium et de baryum plus solubles : le baryum présente en outre l'avantage de pouvoir être facilement caractérisé et dosé dans le précipité.

Connaissant l'action de l'acide chlorique et du chlorate de cuivre

(1) *Bull. Soc. chim.* (3), 1898, t. 19, p. 948.

sur ce métal, il est facile de compléter ces explications. J'avais admis que l'anion ClO^3 se décomposait au contact du cuivre de l'anode et permettait ainsi l'attaque d'une quantité plus grande de métal. Cela revenait à une action purement chimique à côté de l'action électrolytique.

Or dans le cas des chlorates alcalins et alcalino-terreux et du chlorate de cuivre, cette dissolution ne peut dépasser le double de la quantité de cuivre précipitée sur la cathode du voltamètre.

La façon dont se comporte l'électrolyse de l'acide chlorique et du chlorate de cuivre m'a amené à modifier mon hypothèse première et à admettre que la décomposition de l'ion ClO^3 ou du chlorate de cuivre au contact de l'anode au lieu d'être la cause principale de l'attaque de cette anode en était la conséquence.

La réaction qui se passe est due simplement à ce que le cuivre entre en solution sous forme d'ions cuivreux, mais alors que dans certains électrolytes, le cyanure de potassium, par exemple, le métal se dissout simplement sous forme d'ions cuivreux et y reste, dans le cas présent, le cuivre se dissout également sous forme d'ions cuivriques; de plus les sels cuivreux formés par action primaire, le chlorure ou l'oxyde, sont plus ou moins rapidement oxydés.

Suivant les conditions de température, de densité de courant, de concentration, etc., la quantité de sel cuivrique formé par voie primaire est plus ou moins considérable, ce qui explique pourquoi le rapport du cuivre dissous à l'anode, au cuivre précipité sur la cathode du voltamètre est variable et difficilement égal à deux.

Je crois inutile de détailler ici les expériences faites dans les mêmes conditions que celles de Burrows et qui m'ont donné des résultats analogues. D'une façon générale que l'on s'adresse à l'acide, au chlorate de cuivre ou à un chlorate alcalin ou alcalino-terreux, la réaction à l'anode est la même.

Dans le cas de l'acide, les produits formés passent en solution ; avec le sel de cuivre, on les retrouve sous forme de sels doubles ; avec les chlorates alcalins ou alcalino-terreux, les sels basiques sont décomposés partiellement par l'alcali formé à la cathode, mais la décomposition est incomplète et il reste dans le précipité du chlorure et du chlorate en état d'équilibre avec l'alcali restant en solution. L'hydrogène de la cathode se portera donc d'abord sur le chlorate, de sorte que le précipité n'en renfermera pas, puis sur l'oxyde pour donner du cuivre métallique, insoluble dans l'acide sulfurique étendu, soluble dans l'acide concentré et chaud avec dégagement de gaz sulfureux. Pour les raisons précitées, la quan-

tité de cuivre contenue dans le précipité sera plus faible que celle que l'on obtiendra dans un précipité analogue obtenu au moyen d'un sel ne pouvant, lui, fournir aucun élément réductible par l'hydrogène, le sulfate de sodium par exemple.

Le précipité noir est donc très impur; il renferme en effet à côté de l'oxyde de cuivre, du cuivre métallique, des chlorures et l'alcali correspondant au sel électrolysé, comme il est facile de s'en rendre compte en utilisant le chlorate de baryum.

(École de physique et chimie industrielles, laboratoire d'électrochimie.)

N° 55. — Dosage colorimétrique du chrome; par M. A. MOULIN.

M. Cazeneuve, dans le *Bulletin de la société chimique* (1), a indiqué la réaction colorée qui se produit quand l'acétate de diphénylcarbazide est mis en présence de l'acide chromique ou des chromates en général. Il se produit alors une belle coloration violet pourpre intense. La réaction est excessivement sensible, et peut indiquer des traces de chrome. Demandant un temps relativement court pour acquérir toute son intensité qu'elle garde ensuite un certain temps, il nous a semblé qu'elle pouvait être utilisée pour le dosage rapide de ce métal.

Deux solutions sont nécessaires pour ce dosage : 1° Une solution de diphénylcarbazide; 2° Une solution titrée d'acide chromique.

1° *Solution de diphénylcarbazide.* — La solution de diphénylcarbazide se prépare de la façon suivante :

Diphénylcarbazide	2gr
Alcool à 90°	100cc
Acide acétique	10

On porte au bain-marie jusqu'à dissolution et on complète le volume à 200 cc, avec de l'alcool à 90°.

2° *Solution chromique.* — On pèse 0,50 d'acide chromique bien pur, on les dissout dans un peu d'eau, et on porte le volume à 1000 cc., on prélève 100 cc. de cette solution, on les porte dans un ballon jaugé d'un litre, et on complète à 1000 cc. avec de l'eau distillée; on a ainsi une solution dont chaque centimètre cube représente 0,00005 d'acide chromique soit 0,000026 de chrome.

(1) *Bull. Soc. chim.*, t. 29, p. 758-761.

On pèse alors 0,25 à 0,50 de l'échantillon à examiner suivant la teneur présumée en chrome, on les dissout et on transforme le sel de chrome obtenu en chromate par une des méthodes ordinaires.

Pour les fers chromés nous obtenons de très bons résultats en oxydant le sel de chrome à l'ébullition par l'eau oxygénée en présence d'un excès de potasse. Ce mode d'oxydation par l'eau oxygénée nous a donné d'ailleurs, dans tous les cas, d'excellents résultats.

Quand l'oxydation est complète, on filtre pour séparer les métaux précipités par la potasse, on lave le filtre et on porte le volume à 100 cc. ou à 200 cc. suivant le cas, après avoir neutralisé exactement par l'acide acétique. On verse alors dans des éprouvettes graduées de 100 cc., 2 cc. de solution de diphénylcarbazide, et on ajoute environ 70 cc. d'eau distillée; on mesure dans ces éprouvettes 1/2 cc., 1 cc., 1^{cc},1/2, 2 cc., etc..., de solution chromique dosée, et dans les éprouvettes correspondantes un nombre connu de centimètres cubes de la solution à doser; on complète les volumes à 100 cc. et après avoir mélangé on abandonne au repos pendant 20 minutes pour laisser la réaction s'effectuer complètement.

On établit alors entre les deux séries l'égalité de teinte, et on en déduit la teneur en chrome de l'échantillon essayé.

Cette dernière manipulation peut être simplifiée par l'emploi du colorimètre Dubosq.

Ce procédé que nous avons employé très souvent nous a toujours donné des résultats excessivement précis, mais il est essentiel pour que les résultats soient parfaitement comparables, que la dilution du chromate dans la solution à examiner soit aussi voisine que possible de celle de la solution titrée et cela à cause même de la grande sensibilité de la réaction. Il est aussi toujours préférable d'ajouter un excès de solution de diphénylcarbazide; si en effet la quantité de réactif employé est insuffisante, la réaction se modifie complètement et la teinte générale devenant plus rouge la comparaison avec l'échelle type devient difficile.

N° 56. — Contribution à l'étude de l'action de l'acide chromique sur la diphénylcarbazide; par M. A. MOULIN.

Dans le *Bulletin de la Société chimique*, M. Cazeneuve a déjà signalé la belle coloration violette qui se produit si l'on ajoute à une solution d'acide chromique ou d'un chromate une solution acé-

tique de diphénylcarbazide (1). Ayant pensé à utiliser cette réaction pour le dosage colorimétrique du chrome, nous nous sommes heurté à des différences de tonalité dans les teintes qui nous ont empêché pendant quelque temps d'aboutir et nous ont amené à reprendre l'étude de cette matière colorante.

Pour cette étude nous nous sommes constamment servi de la solution de diphénylcarbazide que nous utilisons pour le dosage (voir la note précédente).

Cette solution ajoutée à des solutions plus ou moins concentrées d'acide chromique nous a donné des teintes différentes suivant le degré de concentration de ces solutions et la quantité de réactif mis en œuvre.

Nous avons ainsi obtenu des composés divers que nous désignerons, jusqu'à étude plus complète, étude que nous poursuivons d'ailleurs, sous les noms de : composé violet, composé grenat, composé brun.

Etude du composé violet. — A une solution d'acide chromique de 1 gr. dans un litre d'eau distillée on ajoute 400 cc. de solution de diphénylcarbazide. Il se forme immédiatement une belle coloration violet intense. On abandonne pendant quelques heures, et on extrait la matière colorante formée à l'aide du chloroforme si la solution dans le chloroforme est pénible, on la facilite en acidifiant légèrement à l'aide de l'acide acétique.

La solution chloroformique ainsi obtenue, est laissée à l'évaporation dans un cristallisoir et laisse adhérente aux parois un produit qui se présente sous forme de lamelles violettes.

Le composé ainsi obtenu est mis en dissolution dans de l'alcool chaud. On filtre la dissolution, et on ajoute une grande quantité d'eau ; au bout de quelques jours il se trouve au fond du vase un dépôt abondant d'un précipité violet très léger ; l'eau surnageant parfaitement limpide conserve une légère teinte franchement rose. Le précipité ainsi obtenu est recueilli sur un filtre, lavé à l'eau distillée et desséché dans le vide sur l'acide sulfurique.

Il se présente alors sous forme de paillettes brillantes de couleur violette. Solubles en violet dans le chloroforme, l'alcool, l'acide acétique, l'acide sulfurique. Insolubles dans l'acide chlorhydrique. Par addition d'eau la solution dans l'acide sulfurique devient verte et le produit est précipité des solutions acétiques et alcooliques.

Chauffé dans un creuset de platine, il fond, se boursoufle et

(1) *Bull. Soc. chim.*, t. 29, p. 758.

brûle en laissant un précipité excessivement volumineux et ténu d'oxyde de chrome Cr^2O^3.

Soumis à l'analyse, il nous a donné les résultats suivants : 1° Pour 0gr,278 de matière, 0gr, 453 d'acide carbonique et 0gr,141 H^2O; pour 0gr,246 de matière, 0gr,458 d'acide carbonique et 0gr,110 H^2O; — 2° pour 0gr,242 de matière, 28cc,6 d'azote (P. 748 mm., T. 12°); — 3° pour 0gr,033 de matière, 0gr,0025 Cr^2O^3; pour 0gr,235 de matière, 0gr,020 Cr^2O^3 — soit en centièmes : carbone, 50.494 et 50.604; hydrogène, 5.633 et 4.986; azote, 13.52; chrome, 5.366 et 5.708.

Ces données semblent identifier le produit avec celui indiqué par M. Cazeneuve qui, en opérant d'une façon différente avait obtenu un composé violet contenant en centième : carbone, 49,22, H, 4,45; azote, 13,60; chrome, 5,62 et 5,50 et auquel il pense pouvoir attribuer la formule $C^{41}H^{44}N^{10}CrO^{16}$.

C'est ce composé qui se forme dans l'analyse du chrome en employant le procédé que nous avons indiqué.

Etude du composé marron. — Si au lieu d'ajouter la solution de diphénylcarbazide à une solution très étendue d'acide chromique, on la verse dans une solution plus concentrée, la réaction se modifie complètement, et les composés obtenus diffèrent absolument du corps que nous venons de décrire.

Si dans une solution contenant un grand excès d'acide chromique, on verse une solution alcoolique d'acétate de diphénylcarbazide, on voit apparaître tout d'abord la teinte violette précédente, puis par agitation cet aspect disparaît rapidement pour faire place à une coloration brun rougeâtre; il se produit en même temps un dégagement gazeux important. En faisant passer les gaz dégagés sur de l'oxyde de cuivre porté au rouge, et d'autre part sur de la chaux sodée, nous avons obtenu d'une part de l'eau, et d'autre part de l'ammoniaque; le dégagement gazeux est donc dû à la mise en liberté d'une certaine quantité d'hydrogène et d'azote.

Pour cette réaction, nous opérons de la façon suivante : on fait une solution avec 20 gr. d'acide chromique dans un litre d'eau, et on y ajoute 400 cc. de la solution de diphénylcarbazide; il se produit d'abord une teinte violette qui disparaît aussitôt pour faire place à une coloration brun noirâtre; il se produit en même temps un dégagement gazeux abondant.

Ainsi que nous l'avons indiqué précédemment ce dégagement est surtout composé d'hydrogène et d'azote. Il y a en même temps production d'une aldéhyde distillant à 59°, que nous avons séparée par

distillation au bain-marie; la fonction de ce corps à odeur de sorbe très accentuée, a été caractérisée par le bisulfite de soude, mais nous ne l'avons pas analysé.

Le produit de la réaction abandonné à lui-même laisse déposer un assez volumineux précipité brun; ce précipité séparé par le filtre, est lavé, puis repris plusieurs fois par l'alcool bouillant. Les premières parties de l'alcool sont fortement colorées, on continue le lavage jusqu'à ce que l'alcool soit presque incolore. On dessèche le précipité obtenu.

On obtient ainsi sur le filtre un produit se présentant sous forme d'une poudre marron brun, très légère, presque insoluble dans l'alcool et donnant à l'analyse : 1° pour 0^{gr},226 de matière, 0^{gr},387 d'acide carbonique ; — 2° pour 0^{gr},226 de matière, 0^{gr},117 H^2O ; — 3° pour 0^{gr},189 de matière, 3^{cc},5 d'azote (P. 752 mm. T. 10°) ; pour 0^{gr},211 de matière 3^{cc},3 d'azote (P. 748 mm., T. 10°);— 4° pour 0^{gr},063 de matière, 0^{gr},017 de Cr^2O^3 ; pour 0^{gr},069 de matière, 0^{gr},018 de Cr^2O^3 — soit en centièmes : carbone, 46.697 ; hydrogène, 6.133 ; azote, 2.21 et 2.41 ; chrome 18.391 et 17.848.

Etude du produit grenat. — L'alcool ayant servi à la purification du produit précédent et que l'on a conservé est distillé presque complètement, on laisse refroidir, il se forme un précipité, on le recueille sur un filtre, et on le lave à l'eau distillée. Le produit recueilli est mis en suspension dans l'eau et placé dans une ampoule à décantation, on ajoute du chloroforme, puis de l'acide acétique en quantité suffisante. Dans ces conditions, il passe complètement dans le chloroforme. La solution chloroformique obtenue est filtrée, et abandonnée à l'évaporation dans un cristallisoir. Le résidu de l'évaporation se présente sous forme de paillettes rouge grenat foncé, solubles dans l'acide acétique en rouge grenat légèrement violacé, solubles dans l'alcool qui se colore en rouge brun; solubles dans l'acide sulfurique en brun, cette dernière solution prend la teinte rouge brun des précédentes quand on l'étend d'eau.

Chauffé dans un creuset de platine le produit fond, se boursoufle, et brûle avec une flamme fuligineuse, en laissant un résidu de Cr^2O^3 excessivement léger et ténu.

Ce corps soumis à l'analyse nous a donné : 1° pour 0^{gr},126 de matière, 0^{gr},255 d'acide carbonique; — 2° pour 0^{gr},126 de matière, 0^{gr},355 H^2O ; — 3° pour 0^{gr},258 de matière, 23^{cc},2 d'azote (P. 744 mm., T. 11°) ; — 4° pour 0^{gr},222 de matière, 2^{gr},294 Cr^2O^3 — soit en centièmes : carbone, 55.200; hydrogène, 5.786; azote, 10.585; chrome, 1,519.

Ainsi que le montrent ces diverses analyses trois corps se pro-

duisent dans ces mêmes conditions, tous contenant du chrome. Les composés que nous désignons sous les noms de composé violet, et composé grenat assez voisins comme composition et comme propriétés, quoique très différents par leur teneur en chrome, semblent être deux composés similaires.

Le composé brun, insoluble dans l'alcool et dans l'acide acétique brûlant en outre d'une façon bien différente des précédents semble d'une composition beaucoup moins complexe.

Nous nous proposons d'ailleurs de continuer l'étude de ces composés.

N° 57. — Méthode de synthèse des aldéhydes; par MM. A. BÉHAL et Marcel SOMMELET.

Le nombre des méthodes de synthèse des aldéhydes s'est accru dans ces derniers temps.

M. Bouveault (*C. R.*, t. **137**, p. 187) a donné une méthode de préparation des aldéhydes consistant à faire réagir sur les méthanamides dialcoylées à l'azote les dérivés organomagnésiens.

M. Gattermann (*Ber.*, t. **36**, p. 4152) a obtenu des aldéhydes du même type en condensant à basse température les mêmes dérivés organomagnésiens avec le méthanoate d'éthyle.

Tout récemment, une variante de cette réaction a été donnée par M. Bodroux (*C. R.*, t. **138**, p. 92). Ce savant a trouvé que si l'on remplaçait dans les méthodes précédentes les formiamides ou l'éther formique par le triéthoxyméthane, on pouvait isoler avec d'excellents rendements les acétals des mêmes aldéhydes.

M. Darzens, en condensant au moyen du sodium les cétones avec le chloroéthanoate d'éthyle a obtenu des éthers non saturés. Ceux-ci, saponifiés, fournissent des oxyacides qui, par action de la chaleur, donnent par perte d'acide carbonique les aldéhydes homologues inférieurs du produit de condensation (*Bull. Soc. chim.*, t. **29**, p. 1156).

Le procédé que nous avons trouvé est plus général et permet d'obtenir les aldéhydes du type $\frac{R}{R'}$>CH-CHO dans lequel R peut être semblable à R'.

La réaction fondamentale qui permet d'obtenir ces aldéhydes est basée sur l'action de l'acide oxalique anhydre sur les dérivés alcoylés ou phénylés des glycols, de formule générale $\frac{R}{R'}$>C-OH-CH^2-OX, dans laquelle R' peut être semblable à R et où X représente, soit un alcoyle, soit un reste de phénol.

Nous avons étudié méthodiquement l'action de l'acide oxalique sur les éthers éthyliques de glycols ; il semble que, dans une première phase, l'acide oxalique agit comme déshydratant en donnant naissance à un dérivé éthylénique

$$\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>\!C(OH)CH^2OC^2H^5 = H^2O + \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>\!C{=}CH\text{-}OC^2H^5,$$

l'oxhydrile de la fonction alcool tertiaire s'éliminant avec un atome d'hydrogène de la fonction éther oxyde primaire. Puis, l'acide oxalique saponifie la fonction éther en donnant de l'oxalate d'éthyle, que nous avons pu caractériser en le transformant en oxamide :

$$2\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>\!C{=}CH\text{-}OC^2H^5 + CO^2H\text{-}CO^2H = 2\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>\!C{=}CHOH + CO^2C^2H^5\text{-}CO^2C^2H^5$$

Enfin, la fonction alcool éthylénique subit une transposition moléculaire en donnant l'aldéhyde.

La réaction, au point de vue pratique, se complique de l'action de l'eau sur l'oxalate d'éthyle, qui donne naissance à de l'alcool et à de l'oxalate acide d'éthyle. Les rendements dans cette opération varient entre 50 et 80 0/0 de la quantité théorique.

Le procédé revient donc à préparer les éthers des glycols et à faire réagir sur eux l'acide oxalique.

PRÉPARATION DES ÉTHERS-OXYDES DES GLYCOLS α

$$\begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!>\!COH\text{-}CH^2\text{-}OX \ (1).$$

La méthode consiste à faire réagir les dérivés magnésiens, préparés d'après les indications de M. Grignard, sur les éthers de l'oxyacétate d'éthyle. Prenons comme exemple le dérivé magnésien de l'isobutyle nous aurons :

$$2\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>\!CH\text{-}CH^2\text{-}MgCl + \begin{matrix} CH^2\text{-}CO^2C^2H^5 \\ | \\ OC^2H^5 \end{matrix}$$

$$= \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>\!CH\text{-}CH^2 \qquad \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>\!CH\text{-}CH^2$$

$$\qquad\qquad C\text{-}CH^2\text{-}OC^2H^5 + C^2H^5\text{-}O\text{-}MgCl,$$

$$\qquad\qquad \begin{matrix} | \\ O\text{-}MgCl \end{matrix}$$

(1) M. Palomaa, dans le numéro du 5 janvier des *Chemiker Zeitung*, annonce qu'il a préparé le diméthylméthoxyéthanol en faisant réagir l'iodure de méthylmagnésium sur le méthoxyacétate d'éthyle.

L'eau décompose le dérivé magnésien en engendrant l'éther-oxyde de glycol et détruit en même temps l'éthanol chloromagnésien en fournissant de l'alcool, de l'oxyde et du chlorure de magnésium.

Pour obtenir ces éthers-oxydes voici comment on opère : on prépare le dérivé magnésien en solution éthérée en utilisant soit un chlorure, soit un bromure, soit un iodure d'alcoyle. Quand tout le magnésium a disparu, on ajoute au moyen d'un tube à brome, goutte à goutte, l'éthoxyacétate d'éthyle, dans le ballon contenant le dérivé magnésien et relié à un bon réfrigérant à reflux. On ajoute un peu moins d'éthoxyacétate d'éthyle que ne l'indique la théorie, car il se forme dans cette réaction un peu de carbure provenant du dérivé alcoylé. Ce carbure est tantôt de formule double du résidu alcoolique, tantôt il est éthylénique et lui correspond ; dans ce cas, on trouve en même temps le carbure saturé correspondant, provenant de l'hydrogénation partielle du carbure éthylénique par l'hydrogène qui se dégage. L'iodure de capryle secondaire fournit ainsi du caprylène et de l'octane. Pour les termes inférieurs la formation de carbure est peu abondante, elle s'accroit avec les termes supérieurs, surtout si l'on ne prend soin de modérer l'attaque par une dilution convenable d'éther. Quand l'addition de l'éther éthoxyacétique est faite on chauffe au bain-marie pendant 6 heures. On refroidit et on verse sur de la glace. On ajoute alors de l'acide sulfurique dilué au 1/10 employé en quantité théorique. On décante la couche surnageante et on entraîne à la vapeur d'eau. L'oxyde d'éthyle passe d'abord, puis l'éther-oxyde du glycol. On décante, on sèche sur le sulfate de sodium et on distille l'oxyde d'éthyle au bain-marie. Le résidu est rectifié soit à la pression ordinaire, soit mieux dans le vide quand le dérivé alcoylé renferme quatre atomes de carbone. Le rendement atteint parfois 80 0/0 et descend rarement au-dessous de 40 0/0.

Nous allons décrire rapidement les éthers-oxydes de glycols que nous avons obtenus jusqu'ici :

Ethoxy-1-méthyl-2-propanol-2 (diméthyléthoxyméthylcarbinol)

$$(CH^3)^2{=}COH\text{-}CH^2\text{-}OC^2H^5.$$

Préparé par la méthode générale que nous avons indiquée, ce corps bout à 129° sous la pression ordinaire. Sa densité à 0° est de 0,8937 ; elle est de 0,8786 à 15°.

Son indice de réfraction pour la raie D est de 1,40624 à 15° ; d'où la réfraction moléculaire trouvée est de 33,00, calculée elle est de 32,91.

L'analyse a donné les résultats suivants : substance, 0gr,8214 ; CO^2, 0gr,7187 ; H^2O, 0gr,3471 — d'où en centièmes : C, 60.96 ; H, 11.99. La théorie pour $C^6H^{14}O^2$ demande : C, 61.01 ; H, 11.86.

Ethoxyméthène-3-pentanol-3 (diéthyléthoxyméthylcarbinol)

$$\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix}\!\!>\!C\text{-}OH\text{-}CH^2OC^2H^5.$$

Ce corps bout à 168°. Sa densité à 0° est de 0,9094 ; elle est de 0,8961 à 15°.

Son indice de réfraction pour la raie D est de 1,42155 à la température de 15° ; la réfraction moléculaire trouvée est de 42,12, calculée elle est de 41,35.

L'analyse donne les résultats suivants : substance, 0gr,2753 ; CO^2, 0gr,6689 ; H^2O, 0gr,3066 — d'où en centièmes : C, 66.26 ; H, 12.37 — calculé pour $C^8H^{18}O^2$: C, 66.43 ; H, 12.32.

Ethoxyméthène-4-heptanol-4 (dipropyléthoxyméthylcarbinol)

$$\begin{matrix} C^3H^7 \\ C^3H^7 \end{matrix}\!\!>\!COH\text{-}CH^2OC^2H^5.$$

Ce corps bout à 201° sous la pression ordinaire. Sa densité à 0° est de 0,8887 ; elle est de 0,8716 à 19°.

Son indice de réfraction pour la raie D est de 1,42815 à la température de 19° ; la réfraction moléculaire est de 51,34, calculée elle est de 51,33.

L'analyse a donné les résultats suivants : substance, 0gr,2743 ; CO^2, 0gr,6928 ; H^2O, 0gr,3826 — d'où en centièmes : C, 68.88 ; H, 13.05 — la théorie pour $C^{10}H^{22}O^2$ demande : C, 68.96 ; H, 12.64.

Ethoxyméthène-4-diméthyl-2.6-heptanol-4
(diisobutyléthoxyméthylcarbinol)

$$\left(\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>\!CH\text{-}CH^2\right)^2\text{-}COH\text{-}CH^2OC^2H^5.$$

Ce corps bout à 112-113° sous 23 mm. Sa densité à 0° est de 0,8796 ; elle est de 0,8618 à 18°,5.

Son indice de réfraction pour la raie D est de 1,43055 à la température de 18°,5 ; la réfraction moléculaire trouvée est de 60,56, calculée elle est de 60,54.

L'analyse a donné les résultats suivants : substance, 0gr,2917 ; CO^2, 0gr,7600 ; H^2O, 0gr,3570 — d'où en centièmes : C, 71.05 ; H, 13.59 — la théorie pour $C^{12}H^{26}O^2$ demande : C, 71.28 ; H, 12.87.

Éthoxyméthène-5-diméthyl-2.8-nonanol-5
(diisoamyléthoxyméthylcarbinol)

$$\left(\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!\!>\!CH\text{-}CH^2\text{-}CH^2\right)^2\!=\!COH\text{-}CH^2OC^2H^5.$$

Ce corps bout à 143-144° sous 25 mm. Sa densité à 0° est de 0,8740, elle est de 0,8595 à la température de 15°.

Son indice de réfraction pour la raie D est de 1,43577 à la température de 15° ; la réfraction moléculaire trouvée est de 69,92, calculée elle est de 69.75.

L'analyse a donné les résultats suivants : substance, 0gr,2763 ; CO^2, 0gr,7728 ; H^2O, 0gr,2274 — d'où en centièmes : C, 76.77 ; H, 91.14 — la théorie pour $C^{14}H^{30}O^2$ demande : C, 76.35 ; H, 90.90.

Diphényléthoxyéthanol

$$(C^6H^5)^2\!=\!C\text{-}CH^2\text{-}O\text{-}C^2H^5$$
$$\quad\quad\quad

en ne dépassant pas la température de 110-115°. On laisse refroidir. On reprend par l'eau et on entraîne dans un courant de vapeur d'eau.

On peut encore neutraliser exactement par la soude et entraîner par la vapeur d'eau.

Quelle que soit la méthode employée, le produit passé à la distillation est épuisé à l'éther, celui-ci est séché sur le sulfate de sodium et l'éther est distillé au bain-marie. Le résidu est rectifié suivant le poids moléculaire de l'aldéhyde, soit à la pression ordinaire, soit dans le vide. Le rendement varie de 60 à 85 0/0.

Ces aldéhydes, sauf la diéthylacétaldéhyde, ne donnent pas avec le bisulfite de sodium de combinaisons cristallisées. Nous en avons préparé les oximes et les semicarbazones. Pour les semicarbazones nous avons opéré de la façon suivante :

On dissout dans l'eau le chlorhydrate de semicarbazide en employant le quart de plus que ne demande la théorie. On ajoute un léger excès d'acétate de sodium, puis l'aldéhyde, et on laisse en contact à froid dans un vase bouché en agitant de temps en temps. Au bout de 24 à 48 heures, la combinaison s'est produite, on essore à la trompe, on lave avec un peu d'eau, on sèche et on fait cristalliser soit dans l'éther de pétrole, soit dans le benzène, soit dans un mélange des deux solvants.

Aldéhyde isobutylique (méthyl-2-propanal).

Ce corps a été obtenu avec l'éthoxyméthylpropanol.

Il bout à 61° sous la pression ordinaire.

Nous avons préparé sa semicarbazone que nous n'avons pas trouvée décrite.

Ce corps est soluble dans l'alcool et le benzène; il est peu soluble dans l'éther de pétrole et fond à 126°.

Méthylal-3-pentane (diéthylacétaldéhyde)

$(C^2H^5)^2=CH-CHO$.

Préparé au moyen de l'éthoxyméthène-3-pentanol-3, ce corps bout à 117-118° sous la pression ordinaire. Sa densité à 0° est de 0,8306; elle est de 0,8085 à 170°.

Son indice de réfraction pour la raie D à la température de 15° est de 1,40398; la réfraction moléculaire trouvée est de 30.20; calculée elle est de 29.90.

L'analyse a donné les résultats suivants : substance $0^{gr},2679$; CO^2, $0^{gr},7061$; H^2O, $0^{gr},2905$ — d'où en centièmes : C, 71.88 ; H, 12.04. La théorie pour $C^6H^{12}O$ demande : C, 72.00; H, 12.00.

Sa semicarbazone soluble dans l'alcool et le benzène fond à 93-94°.

Oxime : liquide incolore bouillant à 95° sous 34 mm.

Méthylal-4-heptane (dipropylacétaldéhyde)

$(CH^3-CH^2-CH^2)^2CH-CHO$.

Obtenu au moyen de l'éthoxyméthène-4-heptanol-4, cet aldéhyde bout à 159-161° sous la pression ordinaire; sa densité à 0° est de 0,8464, à 15° elle est de 0,8347.

L'indice de réfraction pour la raie D est de 1,41416 à la température de 15°.

La réfraction moléculaire trouvée est de 38,35, calculée elle est de 39,10.

L'analyse a donné les résultats suivants : substance 0^{gr},2634 ; CO^2, 0^{gr},7229; H^2O, 0^{gr},3073 — d'où en centièmes : C, 74.81 ; H, 12.96; pour $C^8H^{16}O$ la théorie demande C, 75; H, 12,5.

Sa semicarbazone est très soluble dans l'alcool et le benzène, très peu soluble dans l'éther de pétrole, elle fond à 100-101°.

Oxime : liquide incolore bouillant à 126° sous 47 mm.

Méthylal-4-diméthyl-2.6-heptane (diisobutylacétaldéhyde)

$$\left(\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!\!>\!CH-CH^2\right)^2 CH-CHO.$$

On le prépare au moyen de l'éthoxyméthène-4-diméthyl-2.6-heptanol. Ce corps bout à 185-188° à la pression ordinaire ; sa densité à 0° est de 0,8376 ; à 15° elle est de 0,8265. Son indice de réfraction pour la raie D est de 1,42375 à la température de 15°.

Sa réfraction moléculaire trouvée est de 48.43 ; calculée elle est de 48.29.

L'analyse a donné les résultats suivants : substance, 0^{gr},2418 ; CO^2, 0^{gr},6870 ; H^2O, 0^{gr}, 2842 — d'où en centièmes : C, 76.53 ; H, 12.89. La théorie demande pour $C^{10}H^{20}O$: C, 76.96; H, 12.82. La semicarbazone, très peu soluble dans l'éther de pétrole, cristallise bien dans le benzène, elle fond à 140°.

Méthylal-5-diméthyl-2.8-nonane (diisoamylacétaldéhyde)

$$\left(\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!\!>\!CH-CH^2-CH^2\right)^2 CH-CHO.$$

On le prépare avec l'éthoxyméthène-5-diméthyl-2.8-nonane.

Il bout à 103-105° sous 11 mm., à 116-119° sous 23 mm. ; sa densité à 0° est de 0,8401 ; à 15° elle est de 0,8261. L'indice de

réfraction pour la raie D à la température de 15° est de 1,43256.

La réfraction moléculaire trouvée est de 57.80; calculée elle est de 57.52.

L'analyse a donné les résultats suivants: substance, 0gr,2334 ; CO^2, 0gr,6694 ; H^2O, 0gr,2758 — d'où en centièmes: C, 78.21 ; H, 13.12. La théorie demande pour $C^{12}H^{24}O$: C, 78.26 ; H, 12.90.

L'oxime est liquide et bout à 153° sous 29 mm. Traitée par l'anhydride acétique elle a fourni un nitrile bouillant à 129-131° sous 19 mm.; sa densité à 0° est de 0,8310; à 15° elle est de 0,8189.

Son indice de réfraction pour la raie D à la température de 15° est de 1,43175.

Sa réfraction moléculaire trouvée est de 57.33; calculée elle est de 57.30.

L'aldéhyde diisoamyléthylique s'oxyde spontanément au contact de l'air. Abandonnée en couche mince pendant quelques semaines elle se transforme en acide correspondant à l'acide diisoamylacétique. Cet acide est solide et fond à 46-47°. Il est très soluble dans tous les dissolvants organiques. On a analysé son sel de calcium desséché : substance, 0gr,5042; sulfate de calcium, 0gr,1560 — d'où en centièmes : $CaSO^4$, 30.94. La théorie pour $(C^{12}H^{23}O^2)^2Ca$ demande : $CaSO^4$, 31.05.

Diphényléthanal $\frac{C^6H^5}{C^6H^5}$>CH-CHO. — Obtenu avec le glycol éthoxylé correspondant ce corps bout à 168-170° sous 10 mm.; sa densité à 0° est de 1,1187; à 19° elle est de 1,1048.

Son indice de réfraction pour la raie D est à la température de 19° de 1,58990; sa réfraction moléculaire trouvée est de 59.90; calculée, 60.15.

L'analyse a donné les résultats suivants : substance, 0gr,2895 ; H^2O, 0gr,1547 — soit en centièmes: C, 86.07; H, 5.93; la théorie demande pour $C^{14}H^{12}O$: C, 85.71; H, 6.12.

Ce corps a déjà été obtenu en chauffant l'hydrobenzoïne ou l'isohydrobenzoïne avec de l'acide sulfurique à 20 0/0 (Brener et Zincke *Liebig's Ann.*, t. **198**, p. 182).

Nous en avons préparé l'oxime déjà décrite par Auwers (*D. ch. G.*, t. **24**, p. 1780) qui donne comme point de fusion 120°. Nous avons trouvé ce même point. Enfin nous avons isolé le nitrile diphénylacétique en traitant l'oxime par l'anhydride acétique ; nous avons trouvé comme point de fusion 74°.

Les indications données par les différents auteurs varient de 71 à 75°.

Dérivés phénylés. — Nous avons essayé si le remplacement

d'un reste de phénol dans l'acide glycolique conduisait au même résultat et nos premiers essais ont porté sur le phénoxyacétate d'éthyle que nous avons condensé avec le bromure d'éthylmagnésium. Nous avons obtenu ainsi le diéthylphénoxyméthylcarbinol (phénoxy-1-éthyl-2-butanol-2) $\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\!>\!COH-CH^2-OC^6H^5$ liquide incolore bouillant à 140-142° sous 12 mm.

Ce corps a fourni par l'acide oxalique entre autres produits le diéthyléthanal que nous avons déjà décrit. Nous reviendrons sur ce sujet.

N° 58. — Action des agents de déshydratation sur l'acide oxypivalique; par **MM. E. E. BLAISE** et **L. MARCILLY.**

On sait que par déshydratation les acides alcools donnent des produits différents suivant la position occupée par la fonction alcoolique par rapport à la fonction acide.

Les β- oxyacides primaires α- dialcoylés ne pouvant se déshydrater normalement, il était intéressant de chercher comment ils se comporteraient vis-à-vis des déshydratants; s'ils donneraient des lactides, des lactones ou d'autres produits.

Déshydratation de l'acide oxypivalique par la chaleur. — Nous avons donc cherché à déshydrater, par la chaleur, l'acide oxypivalique, aussi profondément que possible, en évitant une décomposition plus avancée.

Dans un petit ballon taré nous avons mis 11gr,8 d'acide oxypinalique pur et sec, et nous l'avons chauffé au bain d'huile à 200° pendant 6 heures, après quoi il avait perdu 1gr,6 d'eau. Nous avons constaté qu'en continuant à le chauffer dans ces conditions, il ne diminuait plus sensiblement de poids. L'eau recueillie présentait une odeur forte et piquante. Par refroidissement, le contenu du ballon s'est pris en une masse très dure fondant vers 130°. Ce produit ne se dissout dans aucun dissolvant, sauf l'acide acétique bouillant, et la solution laisse précipiter, par un très léger refroidissement, une masse presque amorphe, très difficile à essorer. La purification par cristallisation semblant à peu près impossible, le produit a été concassé aussi finement que possible, et soumis à un épuisement continu à l'éther, dans un appareil Soxhlet. L'éther lui a enlevé un produit dont nous avons examiné la quantité à chaque heure. Nous avons trouvé que le poids du produit dissous diminuait très rapidement, de façon à devenir presque nul, à la cinquième heure. La masse soumise à l'épuisement a été pulvé-

risée plusieurs fois au cours de cette expérience et a pu être mise, en dernier lieu, sous une forme tout à fait pulvérulente. Cette poudre insoluble dans l'éther se ramollissait à 158° pour ne fondre qu'à 165°; elle donna à l'analyse les résultats suivants : — *Analyse.* (I) 0^{gr},1730 de substance ont donné 0^{gr},3691 d'anhydride carbonique et 0^{gr},1235 d'eau; (II) 0^{gr},2019 de substance ont donné 0^{gr},4306 d'anhydride carbonique et 0^{gr},1461 d'eau — soit en centièmes, trouvé : C, 58.20 et 58.16; H, 7.93 et 8.03.

Dans une autre expérience, le produit obtenu par l'action de la chaleur sur l'acide oxypivalique a été pulvérisé avec 8 fois son poids de sulfate de sodium anhydre parfaitement pur. Dans ces conditions nous avons pu obtenir une pulvérisation très satisfaisante. Un épuisement à l'éther a été fait comme précédemment et le produit, débarrassé de sulfate de sodium par lavage à l'eau chaude jusqu'à élimination complète de toute trace de produit minéral, a été ensuite séché et analysé. — *Analyse.* 0^{gr},1798 de substance ont donné 0^{gr},3842 d'anhydride carbonique et 0^{gr},1274 d'eau — soit en centièmes, trouvé : C, 58.27; H, 7.81.

Action déshydratante de l'acide sulfurique et des hydracides sur l'acide oxypivalique. — Dans une petite fiole à bouillir, nous avons fait dissoudre 5 gr. d'acide oxypivalique dans 10 gr. d'acide sulfurique à 60 0/0, puis nous avons chauffé au bain-marie. Au bout de 20 minutes, la solution d'abord limpide a louchi et, peu à peu, il s'est formé une pâte de plus en plus compacte. Au bout de 1 h. 1/2, on pouvait renverser la fiole sans que rien s'écoulât. La pâte a été essorée et lavée à refus à l'eau bouillante. Cet essorage et ces lavages ont été très lents, la pâte présentant une grande analogie avec celle obtenue dans l'essai de cristallisatiou du corps précédent, dans l'acide acétique bouillant. Son insolubilité dans la plupart des dissolvants, sauf l'acide acétique bouillant, nous a montré qu'il s'agissait bien du même produit avec des impuretés analogues. Dans l'espoir de le purifier d'une façon complète, nous l'avons lavé au bicarbonate de potassium, pensant éliminer ainsi les produits à réaction acide et laisser insolubles les corps neutres tels qu'un lactide qui aurait pu se former. Débarrassé par lavages longs et répétés, du bicarbonate de potassium et de tout ce qui pouvait être soluble dans l'eau, le produit a été séché et analysé en tube ouvert. Nous avons ainsi constaté qu'il contenait 5 0/0 de son poids de matière minérale; il est resté dans la nacelle du carbonate de potassium. Le produit avait cependant été lavé à l'eau d'une façon parfaite. Ce fait montre immédiatement que le produit de déshydratation renferme des corps à réac-

tion acide et dont les sels de potassium sont insolubles dans l'eau. Pensant que les sels ammoniacaux seraient solubles, nous avons traité un autre essai par l'ammoniaque, mais nous avons obtenu alors un produit inessorable. Nous avons été obligés de le réacidifier par l'acide chlorhydrique pour pouvoir l'essorer et le laver. Tous ces lavages ont été faits, après premier essorage, en mettant le produit en suspension dans l'eau, chauffant au bain-marie et essorant ensuite, de façon à les rendre aussi complets que possible. Après élimination complète d'acide chlorhydrique et dessiccation, la masse a été épuisée à l'éther d'une façon complète. Le résidu obtenu a fondu comme ceux des opérations précédentes et son analyse nous a donné les résultats suivants : — *Analyse.* 0^{gr},2186 de substance ont donné 0^{gr},4619 d'anhydride carbonique et 0^{gr},1547 d'eau — soit en centièmes, trouvé : C, 58.15 ; H, 7.86.

Enfin nous avons constaté la formation du même produit de déshydratation dans une opération ayant pour but la préparation de l'acide bromopivalique. Nous avons chauffé pendant 18 heures, en tube scellé, à 100°, 5 gr. d'acide oxypivalique, avec 15 cc. d'une solution concentrée d'acide bromhydrique. Le produit a été ensuite étendu d'eau où il s'est trouvé peu soluble, la majeure partie restant en suspension. Nous avons épuisé à l'éther ; mais la partie insoluble ne s'est pas dissoute. Après essorage et lavage à l'eau, ensuite à l'éther, nous avons obtenu un corps identique à celui que nous a fourni l'action de la chaleur et de l'acide sulfurique. Il y en avait 2 gr. environ.

Les eaux de lavages ont été concentrées dans le vide et ont donné un résidu acide que nous avons fait dissoudre dans une solution de bicarbonate de potassium. Après épuisement à l'éther, le produit acide a été remis en liberté par l'acide chlorhydrique. Un nouvel épuisement à l'éther nous a donné une petite quantité d'acide bromopivalique impur.

Le même essai a été répété, dans les mêmes conditions, avec de l'acide chlorhydrique concentré. Nous avons obtenu environ 3 gr. d'acide polyoxypivalique.

La concordance remarquable des résultats d'analyses effectuées sur des produits d'origine différente montre que le corps insoluble dans l'éther, que nous avons isolé, doit constituer un produit défini. Il se présente sous la forme d'une poudre parfaitement blanche, très légère, se ramollissant à 158° et fondant à 165°. Presque insoluble dans la plupart des dissolvants, il se dissout très notablement dans l'acide acétique et l'acide formique bouil-

lants. La masse obtenue par refroidissement de ces dissolutions, apparemment amorphe, se montre, au microscope, constituée de très fines aiguilles. Son dissolvant par excellence est le phénol, mais la dissolution phénolique, elle-même, ne permet pas d'obtenir des cristaux appréciables à l'œil. Quelle peut être la constitution de ce corps? Tout d'abord l'analyse montre qu'on ne peut avoir affaire à un lactide vrai tel que le suivant :

$$(CH^3)^2=C-COO-CH^2$$
$$\quad\quad\quad

de soude titrée en excès et en titrant cet excès de soude après réaction. Après calculs, nous nous sommes aperçus que cette méthode manquait de précision, car, outre que la soude attaquerait le verre, la différence de soude exigée entre un polymère et le polymère immédiatement supérieur serait très minime. En effet, la quantité de soude demi-normale exigée par 2 gr. de corps ayant pour poids moléculaire 618,5, c'est-à-dire formé avec 6 molécules d'acide oxypivalique, serait 38cc,80; 2 gr. de corps formé avec 7 molécules d'acide oxypivalique, ayant pour poids moléculaire 718,58 en exigerait 38cc,96. Nous voyons donc qu'une différence de 0cc,16 dans le titrage de l'excès de soude au moyen de l'acide sulfurique quart-normal correspondrait à une différence de 100,08 dans le poids moléculaire.

Dans le tableau suivant, nous mettons en regard les poids moléculaires et les pourcentages de carbone et d'hydrogène des corps formés avec 4, 5, 6, 7 et 8 molécules d'acide oxypivalique.

	Poids moléculaires.	C %.	H %.
4 molécules.....	418,34	57,36	8,20
5 —	518,42	57,86	8,18
6 —	618,50	58,20	8,16
7 —	718,58	58,44	8,15
8 —	818,66	58,63	8,14

D'après la cryoscopie et les quatre analyses concordantes, nous voyons que le poids moléculaire qui convient le mieux à notre corps est 618,50; il serait alors formé avec 6 molécules d'acide oxypivalique, et aurait pour formule :

$$CH^2OH\text{-}C(CH^3)^2\text{-}COO[\text{-}CH^2\text{-}C(CH^3)^2\text{-}COO]^4\text{-}CH^2\text{-}C(CH^3)^2\text{-}COOH.$$

Quant à la partie du produit brut de déshydratation qui est soluble dans l'éther, elle semble évidemment constituée par des anhydrides de même nature, mais à poids moléculaire moindre. Etant donné les propriétés de ces composés, nous avons considéré leur séparation comme impossible. Le point intéressant était d'ailleurs de rechercher comment se comporterait un acide-alcool, qui, étant disubstitué en α, ne peut plus se déshydrater pour fournir un acide non saturé. Or, nos recherches montrent clairement qu'on obtient, non une lactone, ni un lactide vrai, comme on pouvait le supposer, mais un corps auquel on pourrait donner le nom d' « hémipolylactide ».

Décomposition complète de l'acide oxypivalique par la chaleur. — Nous avons vu précédemment que, chauffé vers 200°, l'acide

oxypivalique perdait de l'eau en donnant un hémipolylactide et que la décomposition s'arrêtait là.

Il n'en est plus de même si on élève la température. Si on chauffe l'acide oxypivalique pur, dans un petit ballon, avec une très petite flamme, en évitant la distillation, après qu'il a perdu de l'eau, il se décompose de 220 à 270°, disparaît sans laisser de résidu et sans charbonner; un réfrigérant descendant ne condense rien d'une façon appréciable.

Si on examine l'eau qui s'est condensée tout d'abord et qui représente environ le dixième du poids de l'acide oxypivalique décomposé, on s'aperçoit qu'elle présente une odeur fort piquante et qu'elle est acide. Elle recolore le réactif de Schiff, réduit le nitrate d'argent ammoniacal additionné d'une goutte de potasse, colore en un rouge virant lentement au violet une goutte d'acide sulfurique concentré au contact d'un petit cristal de chlorhydrate de morphine. Ces caractères nous permettent d'affirmer la présence de l'aldéhyde formique.

Une portion de cette eau a été neutralisée à l'aide d'une solution de bicarbonate de potassium. Il s'est produit un dégagement d'acide carbonique très net. La solution aqueuse a été épuisée à l'éther, puis acidifiée par l'acide chlorhydrique en excès. L'acide gras mis en liberté a été rassemblé avec de l'éther. La solution éthérée a été séchée, filtrée et évaporée. Il est resté en très petite quantité un résidu ayant absolument l'odeur de l'acide isobutyrique. Ce résidu a été chauffé avec son poids d'aniline pendant 6 heures, avec une très petite flamme, le ballon contenant l'acide reposant sur une toile métallique. De cette façon l'eau produite par la formation d'anilide a pu seule disparaître. Le produit de la réaction dissous dans l'éther a été lavé plusieurs fois à l'acide chlorhydrique étendu pour le débarrasser d'aniline et une fois au bicarbonate de potassium pour le priver de produits acides. La solution éthérée, ensuite séchée, filtrée et évaporée, a laissé un résidu cristallisé. Ce résidu a été écrasé sur une plaque poreuse pour le débarrasser d'huile, puis on l'a fait cristalliser dans l'eau bouillante. Nous avons identifié les cristaux obtenus à l'anilide de l'acide isobutyrique, ils fondent à 102-103° et leur mélange avec l'anilide de l'acide isobutyrique pur fond au même point.

Nous avons donc d'une part de l'aldéhyde formique et de l'acide isobutyrique comme produits de décomposition, mais ces corps figurent en proportion extrêmement faible, la majeure partie du produit s'est décomposée en donnant des gaz que nous avons recueillis sur une cuve à eau saturée de sel marin : $3^{gr},8$ d'acide

oxypivalique ont donné 995 cc. de gaz à 0° et 760 mm. Nous en avons fait l'analyse par absorption systématique. — *Analyse :* 1° *Absorption par la potasse.* 33cc,6 de ce gaz ont été lavés à la potasse. Ce réactif a absorbé 10 cc., soit, 29,7 0/0 d'anhydride carbonique; d'ailleurs le gaz donne avec l'eau de baryte un abondant précipité soluble avec dégagement d'anhydride carbonique dans l'acide chlorhydrique. — 2° *Absorption par le pyrogallol en solution dans la potasse.* La solution a bruni en absorbant 1 cc. d'oxygène des 23cc,6 de gaz privé d'anhydride carbonique. Le gaz contient 2,9 0/0 d'oxygène. — 3° *Absorption par le chlorure cuivreux ammoniacal.* Des 22cc,6 de gaz privé d'anhydride carbonique et d'oxygène, le chlorure cuivreux ammoniacal a absorbé 7 cc. d'oxyde de carbone. Le gaz contient donc 20,8 0/0 d'oxyde de carbone. — 4° *Absorption par le permanganate de potassium en solution aqueuse.* Le permanganate de potassium absorbe une très notable quantité de gaz privé d'anhydride carbonique, d'oxygène et d'oxyde de carbone; des 15cc,6 de gaz restant, ce réactif a laissé 4cc,6 de gaz, il a donc absorbé 11 cc. de gaz qui ne peut être autre chose qu'un carbure à fonction éthylénique, soit 32,7 0/0 du gaz primitif.

Les 4cc,6 de gaz restant sont inertes, ils éteignent instantanément une allumette en ignition, c'est de l'azote provenant de l'air renfermé dans l'appareil au commencement de la décomposition de l'acide oxypivalique. D'ailleurs la proportion d'oxygène trouvée dans le gaz, par rapport à celle de l'azote, concorde bien avec la composition de l'air. Notre gaz contient 16,6 0/0 d'air.

En résumé, voici la composition du gaz :

Anhydride carbonique	29.7 %
Oxyde de carbone	20.8
Carbure éthylénique	32.7
Air	16.6
Total	99.8

Nous avons caractérisé le carbure éthylénique de la manière suivante : 500 gr. de gaz ont été agités sur l'eau avec 1 cc. de brome. L'absorption s'est faite presque instantanément. Une huile colorée s'est séparée plus dense que l'eau, nous l'avons rassemblée avec de l'éther. Nous avons lavé la solution éthérée au bicarbonate de potassium, ensuite avec une solution étendue d'hyposulfite de sodium, puis à l'eau et séché sur le chlorure de calcium, filtré et évaporé. Le résidu, 3 gr. environ, distillé, est passé à 147-150° à la pression ordinaire. Pour le débarasser de traces

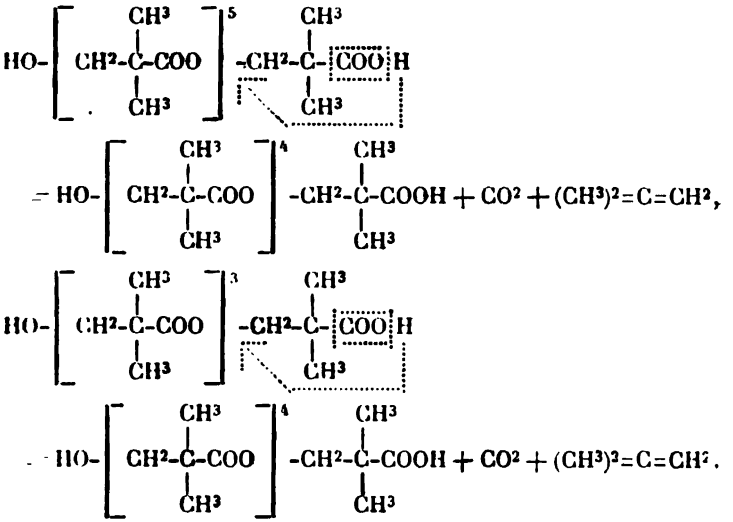
d'acide bromhydrique, provenant d'une décomposition très faible du produit pendant la distillation à la pression atmosphérique, nous l'avons redistillé dans le vide. — *Analyse.* 0^{gr},2552 de substance ont donné 0^{gr},4435 de bromure d'argent — soit en centièmes, trouvé, Br, 73.9 — calculé pour $C^4H^8Br^2$: Br, 74.04.

D'après cette analyse et le point d'ébullition du corps, il est hors de doute que nous ayons affaire au bromure d'isobutylène :

$$(CH^3)^2=CBr-CH^2Br.$$

Ce corps bout à 148-149° sous 737 mm. (1).

Mais comment l'isobutylène peut-il prendre naissance dans la décomposition par la chaleur de l'acide oxypivalique, ou plutôt de son hémilactide, puisque cette décomposition ne commence guère que quand l'acide oxypivalique s'est profondément déshydraté? Cette production d'isobutylène est corrélative de celle de l'anhydride carbonique et se fait sans aucun doute par dégradation successive de la molécule hémipolylactide suivant les réactions suivantes :



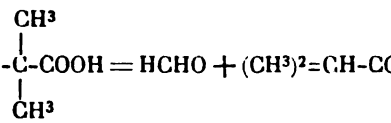
et ainsi de suite.

D'ailleurs les quantités d'anhydride carbonique et d'isobutylène trouvées dans le gaz sont à peu près équimoléculaires, ce qui concorde bien avec ces faits. Ce mode de dédoublement s'est effectué dans les proportions de 45,95 0/0.

L'acide isobutyrique et l'aldéhyde formique trouvés précé-

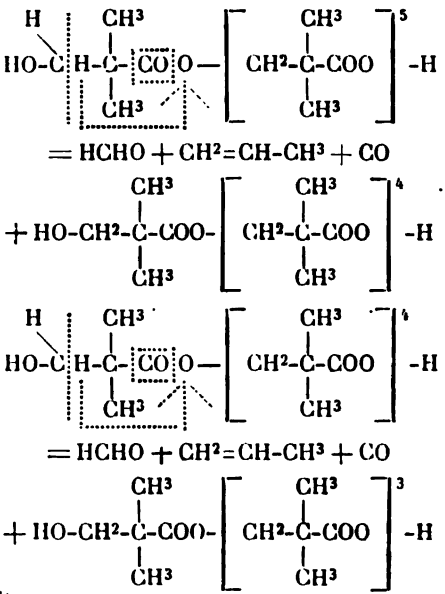
(1) Linnemann, *Liebigs Ann.*, 1872, t. 162, p. 36.

demment proviennent d'un dédoublement fort simple de l'acide oxypivalique :



En admettant que l'acide oxypivalique ait pu être déshydraté complètement par la chaleur avant le commencement de décomposition, l'acide oxypivalique dédoublé ainsi peut provenir de la dégradation complète de la molécule hémipolylactide suivant les réactions précédentes. L'acide oxypivalique, à cette température de 220-270°, peut se déshydrater rapidement pour régénérer l'hémipolylactide, mais se décompose partiellement en aldéhyde formique et acide isobutyrique comme l'atteste la présence de ces corps dans les produits de décomposition. La proportion dans laquelle s'effectue ce dédoublement est d'ailleurs extrêmement faible, l'un et l'autre de ces deux corps ont été trouvés en très petite quantité.

Reste à expliquer la présence d'oxyde de carbone dans ces gaz de décomposition. Nous ne trouvons que l'hypothèse suivante : c'est que l'hémipolylactide se décompose par dégradation successive, suivant les réactions suivantes, avec production corrélative d'oxyde de carbone, d'aldéhyde formique et de propylène.



et ainsi de suite.

S'il en est ainsi, les quantités d'oxyde de carbone, d'aldéhyde formique et de propylène trouvées doivent être équimoléculaires. Or nous avons vu que la quantité d'aldéhyde formique était très faible et semble correspondre seulement à celle de l'acide isobutyrique. Le bromure d'isobutylène que nous avons analysé devrait être mélangé de bromure de propylène, ce corps bout à 7° seulement au-dessous du point d'ébullition du bromure d'isobutylène, il nous eût été impossible de séparer ces deux corps par le simple fractionnement que nous avons fait subir à celui que nous avons analysé. Or le bromure de propylène renferme 79,18 0/0 de brome, le bromure d'isobutylène en renferme 74,04 seulement, la présence de bromure de propylène dans la proportion exigée par le dédoublement oxycarbonique supposé, eût augmenté le pourcentage de brome très notablement; nous avons trouvé à l'analyse 73,9 0/0 de brome, ce qui correspond bien au bromure d'isobutylène pur. Il ne se produit donc pas de propylène, et ce mode de dédoublement n'a pas lieu.

Etant donnés ces faits, la présence de l'oxyde de carbone dans les gaz de décomposition de l'acide oxypivalique par la chaleur ne nous paraît pas être due à un dédoublement régulier.

(Institut chimique de Nancy.)

N° 59. — Sur l'acide αα-méthyléthylhydracrylique, par MM. E. E. BLAISE et L. MARCILLY.

L'acide αα-méthyléthylhydracrylique a été obtenu suivant la méthode que nous avons indiquée antérieurement. Nous avons préparé l'acide méthyléthylacétique suivant le procédé de MM. Conrad et Bischoff (*Lieb. Ann.*, t. **204**, p. 148).

L'acide méthyléthylmalonique obtenu nous a donné par distillation sèche un acide méthyléthylacétique très impur; étant partis de 1.000 gr. de malonate d'éthyle, nous avons pu en effet en tirer par fractionnement :

1° 70 gr. environ d'acide isobutyrique;

2° 356 gr. d'acide méthyléthylacétique;

3° 50 gr. environ d'acide diéthylmalonique, ce qui fait un rendement de 55.9 0/0 en acide méthyléthylacétique. Comme on le voit, ces résultats ne concordent pas avec ceux de MM. Conrad et Bischoff qui avaient obtenu dès la première distillation un acide presque pur, distillant entre 171 et 177°. En réalité nous avons obtenu les 3 acides prévus.

α-bromométhyléthylacétate d'éthyle. — L'α-bromométhyléthylacétate de méthyle a été préparé par MM. Auwers et Fritzweiler (1). Ces savants ont employé la méthode Hell, Volhard, Zelinsky (2), qui consiste à faire tomber le brome, goutte à goutte, sur l'acide gras, à chaud, en présence de phosphore rouge, et à verser ensuite le produit de la réaction dans l'alcool choisi pour l'éthérifier. Cette méthode a des inconvénients, car outre qu'elle exige une agitation continuelle du mélange de phosphore et d'acide au début, elle demande un énorme excès de brome.

Comme nous avons eu à préparer une assez grande quantité d'éthers bromés, surtout du bromoisobutyrate d'éthyle, nous avons cherché des conditions meilleures.

Nous avons fait réagir le trichlorure de phosphore sur l'acide gras pour en préparer le chlorure, puis le brome, goutte à goutte, sur le mélange, jusqu'à ce que celui-ci ne puisse plus se décolorer spontanément.

En employant les proportions théoriques de trichlorure de phosphore pour faire le chlorure d'acide, c'est-à-dire :

$$3R\text{-}COOH + 2PCl^3,$$

il nous fallait employer 43 0/0 de brome en excès sur la quantité théorique pour obtenir un rendement final de 76 0/0 en éther bromé. Nous avons réduit ces proportions aux suivantes :

$$3R\text{-}COOH + PCl^3.$$

La quantité de brome en excès à introduire a été réduite à 23 0/0 et dans un grand nombre d'expériences nous avons obtenu un rendement ne variant qu'entre 89 et 90 0/0 en éther bromé. Nous nous sommes arrêtés à ces proportions, voici comment nous opérions :

Dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, nous mettions l'acide puis, goutte à goutte, par un tube à brome, nous faisions tomber le trichlorure de phosphore sur l'acide chauffé à 60°. L'acide chlorhydrique dégagé était dirigé dans un grand matras rempli d'eau, par un tube de verre muni d'un tube de sûreté pour éviter les absorptions. La réaction du trichlorure terminée, nous faisions tomber goutte à goutte du brome en élevant un peu la température. Nous mettions du brome en excès jusqu'à ce que le contenu du ballon ne se décolorât plus spontanément. Le produit

(1) *Liebig's Ann.*, 1897, t. **293**, p. 167.
(2) *D. ch. G.*, 1881, t. **14**, p. 891; *Liebig's Ann.*, 1887, t. **242**, p. 161.

de la réaction était alors versé lentement sur un excès d'alcool absolu, en employant la même disposition d'appareil puis le tout versé sur de la glace et lavé à l'eau. Ce lavage à l'eau enlevait la majeure partie de l'acide chlorhydrique restant ainsi que de l'alcool. Un lavage à refus au bicarbonate de potassium enlevait toute trace d'acide. Le produit était décoloré par un lavage avec de l'eau additionnée d'hyposulfite de sodium puis séché sur du sulfate de sodium anhydre et distillé. Pour 1 kilogr. de produit brut nous avons toujours obtenu dans la rectification 100 gr. de bromure d'éthyle environ, le reste distillant bien au point d'ébullition de l'éther bromé.

L'α-bromométhyléthylacétate d'éthyle obtenu de cette façon est un liquide d'odeur agréable distillant à 75° sous 18 mm. *Analyse.* 0^{gr}.5289 de substance ont donné 0^{gr}.4790 de bromure d'argent. — soit en centièmes, trouvé : Br, 38.54 — calculé pour $C^7H^{13}O^2Br$: 38.25.

αα-méthyléthylhydracrylate d'éthyle $\begin{matrix} CH^3-CH^2 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>\!C-CO^2C^2H^5$ $\quad CH^2OH$.

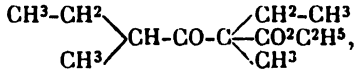
— Nous avons obtenu ce corps de la même façon que l'oxypivalate d'éthyle. Nous avons employé dans chaque condensation les proportions suivantes : 80 gr. d'éther bromé, 14 gr. de trioxyméthylène, 100 gr. de benzène et du zinc toujours en excès.

L'expérience acquise en faisant de nombreuses condensations avec le bromoisobutyrate d'éthyle nous a permis de porter le rendement de 53 à 60 0/0. Nous avons à dessein pulvérisé le trioxyméthylène avec une grande finesse, puis trituré avec le benzène ; les condensations ont été poussées assez vivement, en évitant cependant qu'elles ne soient trop violentes. Le fractionnement à la colonne nous a donné 250 gr. d'αα-méthyléthylhydracrylate d'éthyle brut assez pur, ce qui fait d'après la quantité d'éther bromé employée un rendement de 60 0/0. Nous avons obtenu 40 gr. de résidu. Nous avons essayé de faire de ce résidu une étude analogue à celle faite avec celui de l'oxypivalate d'éthyle ; mais cette étude ne nous a pas fourni de résultats concluants, étant donné la complexité possible du mélange et la trop faible quantité de matière dont nous disposions.

Le méthyléthylhydracrylate d'éthyle brut a distillé à point fixe : 115° sous 36 mm.

Acide αα-méthyléthylhydracrylique. — Pour préparer ce corps nous avons saponifié l'éther précédent bouillant à point fixe par la potasse aqueuse : 100 gr. d'éther à saponifier ont été versés lente-

ment dans 270 gr. de potasse aqueuse à 25 0/0. Nous avons mis quelques gouttes d'alcool pour amorcer plus facilement la réaction. Nous avons opéré comme dans le cas de l'oxypivalate d'éthyle. Le produit de la réaction ne dégageait point d'odeur cétonique : l'éther β cétonique qui a pu se former dans la condensation :



bout vraisemblablement à une température assez différente de celle où bout l'éther αα-méthyléthylhydracrylique pour qu'il puisse en être séparé par distillation fractionnée. Le produit saponifié a été acidifié par l'acide chlorhydrique en excès et épuisé plusieurs fois à l'éther. Le liquide épuisé a été évaporé à sec, au bain-marie, et le résidu lavé avec de l'éther. Les éthers de lavage réunis ont été séchés sur du sulfate de sodium anhydre, puis filtrés et évaporés. Le résidu acide, abandonné à lui-même, à l'abri de l'humidité, a cristallisé, très lentement, au bout de quelques jours. Nous l'avons fait recristalliser dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole. Le produit essoré et lavé avec un mélange d'éther et d'éther de pétrole, puis séché, fond à 56°. Il est sans odeur et sa saveur rappelle celle de l'acide citrique. Il est très soluble dans l'eau, l'alcool et la plupart des dissolvants, il est beaucoup plus soluble dans l'éther que l'oxyde oxypivalique.

Pour démontrer sa constitution nous l'avons oxydé complètement : sur 1 gr. d'acide αα-méthyléthylhydracrylique, dissous dans 15 gr. d'eau, nous avons versé lentement, goutte à goutte, une solution d'acide chromique dans l'acide sulfurique à 60 0/0, en quantité théorique. La solution est devenue verte assez rapidement par agitation. Elle présentait une odeur aldéhydique pénétrante, l'oxydation donnant l'aldéhyde s'est faite évidemment, en partie, et l'aldéhyde-acide instable s'est décomposé en aldéhyde méthyléthylacétique et anhydride carbonique.

Cette réaction s'est effectuée dans une très faible proportion : elle ne peut cependant passer inaperçue à cause de la forte pénétration de l'odeur de l'aldéhyde méthyléthylacétique. Nous avons laissé la solution au repos pendant quelque temps puis nous l'avons épuisée plusieurs fois à l'éther. La solution éthérée, séchée sur du sulfate de sodium anhydre puis filtrée et évaporée, a laissé un résidu qui a cristallisé sur le bain-marie. Recristallisé dans un mélange de benzène et d'éther, ce corps fond à 122° ; c'est de l'acide méthyléthylmalonique. Le point de fusion 118° indiqué par

MM. Conrad et Bischoff (1) est un peu faible. Pour être sûrs de l'identité de cet acide, nous avons déterminé son poids moléculaire par titrage :

Détermination du poids moléculaire par titrage. — 0gr.2308 de substance ont exigé 6cc.2 de soude demi-normale pour virer à la phénolphtaléine — soit en centièmes, trouvé : M bibasique, 146.90 — calculé pour $C^6H^{10}O^4$: M, 146.10.

Par distillation sèche, cet acide s'est décomposé en donnant l'acide méthyléthylacétique qui, rectifié, est passé à 175° sous 743 mm.

Détermination du poids moléculaire de l'acide αα-méthyléthylhydracrylique par titrage. — (I) 0gr.1778 d'acide ont exigé 13cc.5 de soude dixième-normale pour virer à la phénolphtaléine; — (II) 0gr.1944 d'acide ont exigé 14cc.3 de soude dixième-normale pour virer à la phénolphtaléine — soit en centièmes, trouvé : M monobasique, 131.70 et 131.35 — calculé pour : $C^6H^{12}O^3$: M, 132.12.— *Analyse.* 0gr.1995 de substance ont donné 0gr.3964 d'anhydre carbonique et 0gr.1609 d'eau — soit en centièmes, trouvé : C, 54.19; H, 9.04 — calculé pour $C^6H^{12}O^3$: C, 54.49; H, 9.17.

Nous avons éthérifié cet acide pour obtenir l'αα-méthyléthylhydracrylate d'éthyle pur.

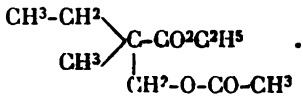
αα-méthyléthylhydracrylate de potassium. — Ce corps a été préparé en neutralisant exactement une solution d'acide αα-méthyléthylhydracrylique par de la potasse alcoolique en présence de phénolphtaléine comme réactif indicateur. Ce sel cristallise par évaporation de l'alcool beaucoup mieux que l'acide correspondant: aussi les eaux-mères nous ayant donné déjà une partie de l'acide, ayant refusé de cristalliser de nouveau, nous avons fait le sel de potassium de leur résidu et ce sel a été très facilement purifié par cristallisation dans l'alcool absolu. Ce sel de potassium est très soluble dans l'eau, il fond vers 262°. — *Analyse.* 0gr.6230 de sel ont donné 0gr.3181 de sulfate de potassium — soit en centièmes, trouvé : K, 22.93 — calculé pour $C^6H^{11}O^3K$: K, 23.00.

αα-méthyléthylhydracrylate d'éthyle pur. — Une solution de 20 gr. d'acide αα-méthyléthylhydracrylique dans 40 gr. d'alcool absolu a été saturée à froid par de l'acide chlorhydrique sec, puis, bien bouchée, laissée au repos pendant 24 heures. Elle a ensuite été versée sur de la glace, puis neutralisée partiellement au moyen du carbonate de sodium. Nous l'avons épuisée à l'éther plusieurs

(1) *Liebig's Ann.*, 1880, t. 204. p. 147.

fois, puis la solution éthérée a été lavée à reflux avec une solution de bicarbonate de potassium, séchée sur du sulfate de sodium anhydre, filtrée et évaporée. Le résidu distillé a passé à point fixe : 108° sous 25 mm. Cet αα-méthyléthylhydracrylate d'éthyle est un liquide assez peu mobile, doué d'une odeur agréable. — *Analyse.* 0gr.2397 de substance ont donné 0gr.5279 d'anhydride carbonique et 0gr.2149 d'eau — soit en centièmes, trouvé : C, 60.06; H, 9.94 — calculé pour $C^8H^{16}O^3$: C, 59.94; H, 10.09.

β-acétoxy αα-méthyléthylhydracrylate d'éthyle

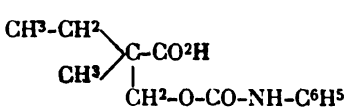


— Sur 5 gr. d'αα-méthyléthylhydracrylate d'éthyle, nous avons versé 5 gr. de chlorure d'acétyle goutte à goutte.

La réaction s'est amorcée assez vivement, une fois calmée, nous avons chauffé pendant 20 minutes au bain-marie, à reflux, et nous avons versé le produit, après l'avoir fait refroidir, sur de la glace. La majeure partie de l'acide chlorhydrique restant a été neutralisée à l'aide du carbonate de sodium.

La liqueur a été ensuite épuisée plusieurs fois à l'éther. La solution éthérée a été lavée plusieurs fois avec une solution de bicarbonate de potassium, puis séchée sur du sulfate de sodium anhydre, filtrée et évaporée. Le résidu distillé a passé à point fixe : 113° sous 20 mm. Il s'est fait dans cette réaction, quantitativement, du β-acétoxy αα-méthyléthylhydracrylate d'éthyle. — *Analyse.* 0gr.2017 de substance ont donné 0gr.4377 d'anhydride carbonique et 0gr.1670 d'eau — soit en centièmes, trouvé : C, 59.18; H, 9.18 — calculé pour $C^{10}H^{18}O^4$: C, 59.35; H, 8.99.

Phényluréthane de l'acide αα-méthyléthylhydracrylique.



— Nous avons dissous 4 gr. d'acide αα-méthyléthylhydracrylique dans le moins possible d'éther anhydre et nous avons versé cette solution dans 3gr.6 d'isocyanate de phényle dissous dans 20 gr. d'éther anhydre. Nous avons laissé le mélange en repos pendant 24 heures. La solution éthérée a été ensuite agitée avec une solution de carbonate de sodium en excès; l'acide phényluréthane s'est dissous à l'état de sel de sodium et l'isocyanate de phényle en

excès s'est décomposé. Par essorage nous avons séparé de la diphénylurée qui s'est produite par décomposition de l'isocyanate de phényle. La solution aqueuse, décantée, a été acidifiée par l'acide chlorhydrique en excès en présence de phénolphtaléine comme réactif indicateur; il s'est précipité une huile qui s'est solidifiée lentement. Nous l'avons fait cristalliser dans l'eau bouillante, nous avons obtenu de fines aiguilles qui séchées, fondent à 114-115°. Ce corps est très soluble dans l'alcool et la plupart des dissolvants.— *Analyse.* 0gr,2771 de substance ont dégagé 18cc.9 d'azote mesuré humide à 14° sous 746.5 mm — soit en centièmes, trouvé : N, 5.77 — calculé pour $C^{13}H^{17}NO^4$: 5.59.

Essai de dédoublement de l'acide αα-méthyléthylhydracrylique en ses composants actifs.

L'acide αα-méthyléthylhydracrylique possédant un atome de carbone asymétrique, nous avons essayé de dédoubler le racémique obtenu synthétiquement.

Dans ce but nous avons préparé les sels de quinine et de cinchonine.

αα-méthyléthylhydracrylate de quinine. — A une molécule d'acide αα-méthyléthylhydracrylique dissoute dans 24 fois son poids d'eau nous avons ajouté une molécule de quinine pure, anhydre, parfaitement pulvérisée. En chauffant à l'ébullition, tout s'est dissous.

Par refroidissement, la solution a laissé déposer la majeure partie du sel sous forme de belles aiguilles légèrement jaunâtres, très solubles dans l'alcool, le benzène et la plupart des dissolvants. Ce corps fond à 177°.

Analyse. 0gr.2843 de substance ont dégagé 15cc.25 d'azote mesuré humide à 11° sous 735 mm. — soit en centièmes, trouvé : N, 6.83 — calculé pour $C^{36}H^{36}N^2O^5$: N, 6.15.

Nous avons fait cristalliser ce sel dans l'eau bouillante 9 fois de suite, en échelonnant les eaux-mères. Le sel qui, apparemment, devait être le plus soluble, fondait au même point : 177° que le sel le moins soluble et avait le même pouvoir rotatoire spécifique.

Détermination de $(\alpha)_D$ du sel apparemment le plus soluble, dans l'alcool absolu à 16°.

Poids de substance : 0gr,8100; $v = 15$; $l = 1$.
Lu : — 6°43′; soit : — 6,71°.

$$(\alpha)_D = -\frac{6,71 \times 15}{0,81} \text{ soit : } -124,26°; \quad \text{soit : } -124°15'.$$

Détermination de $(\alpha)_D$ *du sel apparemment le moins soluble, dans l'alcool absolu à 16°.*

Poids de substance : 0gr,7612; $v = 15$; $l = 1$.
Lu : — 6°,2'; soit : — 6,3°.

$$(\alpha)_D = -\frac{6,3 \times 15}{0,7611} \text{ soit : } -124,16°; \quad \text{soit : } -124°10'.$$

Nous voyons, par ces résultats, que l'acide ne s'est pas dédoublé par ces cristallisations fractionnées.

L'acide du sel apparemment le moins soluble a été régénéré : nous avons acidifié par l'acide sulfurique, en excès, épuisé plusieurs fois à l'éther pour le séparer du sulfate de quinine. La solution éthérée a été lavée à l'acide sulfurique étendu jusqu'à ce que celui-ci ne présente plus de réaction de la quinine, puis séchée sur du sulfate de sodium anhydre et évaporée, elle nous a laissé un résidu d'acide pur fondant à 56°. Une solution de cet acide, concentrée, n'a pas présenté trace de déviation de la lumière polarisée.

αα-méthyléthylhydracrylate de cinchonine. — 18 gr. d'acide αα-méthyléthylhydracrylique ont été dissous dans 100 gr. de benzène, nous y avons ajouté 40 gr. de cinchonine pure et sèche. Tout s'est dissous à chaud et par refroidissement, nous avons obtenu de belles aiguilles très fines de sel basique de cinchonine, très solubles dans l'alcool, peu solubles dans l'eau bouillante, insolubles dans l'eau froide. Ces aiguilles fondent à 121-122° pour se solidifier ensuite et ne refondent plus qu'à une température voisine du point de fusion de la cinchonine elle-même, vers 255°. — *Analyse.* 0gr.2001 de substance ont dégagé 11cc.4 d'azote mesuré humide à 15° sous 740 mm. — soit en centièmes, trouvé : N, 6.46 — calculé pour $C^{25}H^{34}N^2O^4$: N, 6.58.

En vue du dédoublement, nous avons fait cristalliser ce corps 10 fois de suite dans le benzène, en échelonnant les eaux-mères. Le corps devant être le moins soluble avait le même pouvoir rotatoire spécifique que le corps devant être le plus soluble, comme dans le cas du sel de quinine.

Détermination de $(\alpha)_D$ *du sel apparemment le plus soluble, dans l'alcool absolu à 16°.*

Poids de substance : 0gr,9100; $v = 15$; $l = 1$.
Lu : + 7°56'; soit : + 7,93°.

$$(\alpha)_D = +\frac{7,93 \times 15}{0,9100} \text{ soit : } +130,60°; \quad \text{soit : } +130°36'.$$

Détermination de $(\alpha)_D$ du sel apparemment le moins soluble, dans l'alcool absolu à 16°.

Poids de substance : $0^{gr},7391$; $v = 15$; $l = 1$.
Lu : $+7°56'$; soit : $+6,43°$.

$$(\alpha)_D = + \frac{6,43 \times 15}{0,7391} \text{ soit : } + 130,496° ; \quad \text{soit } + 130°30'.$$

Ces sels sont identiques. D'ailleurs nous avons régénéré l'acide pur exempt de cinchonine comme dans le cas du sel de quinine. La solution aqueuse de cet acide à 50 0/0 dans un tube de longueur 1 ne présentait pas trace de déviation de la lumière polarisée.

Etant donné ces résultats, nous avons essayé de dédoubler l'acide αα-méthyléthylhydracrylique par l'action des moisissures. L'état actuel de développement de ces moisissures ne nous permet pas encore d'indiquer les résultats de cet essai.

(Institut chimique de Nancy.)

N° 60. — Sur de nouveaux dérivés des éthers cyanacétiques; par M. Charles SCHMITT.

En faisant réagir les iodures alcooliques sur les sels d'argent des éthers acylcyanacétiques, M. A. Haller (1), puis M. A. Haller et G. Blanc (2) ont obtenu des dérivés auxquels on peut attribuer soit la formule méthinique (I), soit la formule énolique (II) :

$$\begin{array}{c} R \\ | \\ CH^3CO\text{-}C\text{-}COOC^2H^5, \\ | \\ CN \end{array} \qquad \begin{array}{c} CH^3\text{-}C\text{-}O\text{-}R \\ \| \\ CN\text{-}C\text{-}COOC^2H^5 \end{array}.$$

(I). (II).

L'ammoniaque donnant naissance à des dérivés aminés de formule

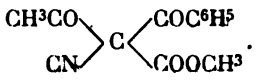
$$\begin{array}{c} R\text{-}C\text{-}NH^2 \\ \| \\ CN\text{-}COOC^2H^5 \end{array},$$

MM. Haller et Blanc considèrent ces corps comme des composés énoliques.

L'action des chlorures d'acides sur les mêmes sels nous a

(1) A. Haller, *Comptes rendus*, 1900, t. 121, p. 1221.
(2) A. Haller et G. Blanc, *ibid.*, p. 1591.

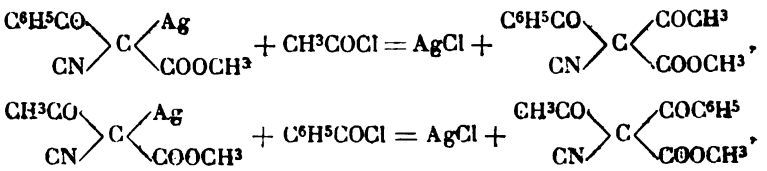
conduit à des composés analogues, pour lesquels la formule énolique s'impose également. En effet, si pour l'acétylbenzoylcyanacétate de méthyle nous adoptons la formule dicétonique



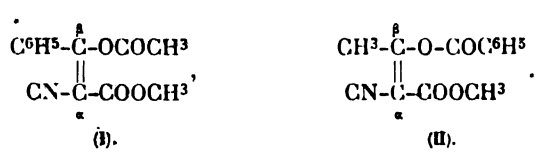
les acides, conformément aux données de la thermochimie, devraient déplacer l'acide le moins énergique, l'acide benzoïque pour le corps qui nous occupe; or, comme on le verra plus loin, on obtient exclusivement de l'acide acétique.

Dans tous les cas que nous avons étudiés, c'est le radical d'acide le dernier introduit qui est déplacé le premier.

Enfin cette formule n'admet l'existence que d'un seul corps qu'on peut obtenir indifféremment par action du chlorure d'acétyle sur le sel argentique du benzoylcyanacétate de méthyle, ou inversement par action du chlorure de benzoyle sur l'acétylcyanacétate de méthyle



or, dans le premier cas, nous avons obtenu le β-phényl-β-acétoxy-α-cyanacrylate de méthyle, F. 89° (I); et dans le second, le β-méthyl-β-benzoyloxy-α-cyanacrylate de méthyle, F. 61°,5 (II) :



(I). (II).

Le premier isomère peut être considéré comme un éther cyané de l'acide cinnamique et être dénommé β-acétoxy-α-cyanocinnamate de méthyle; le second, dérivé de l'éther crotonique, est le β-benzoyloxy-α-cyanocrotonate de méthyle.

Enfin si l'on veut rappeler les préparations et le mode de liaison des atomes de carbone, I est l'α-C-benzoyl-β-O-acétyl-α-cyanacétate de méthyle, et II l'α-C-acétyl-β-O-benzoyl-α-cyanacétate de méthyle.

Nos dérivés acylacylés diffèrent des dérivés alcoylacylés de MM. A. Haller et G. Blanc par leur instabilité plus grande et en ce

que, sous l'action de l'ammoniac, ils donnent naissance au sel ammoniacal du dérivé monoacylé et non à une amine :

$$\begin{array}{l} R\text{-}COR' \\ \| \\ CN\text{-}C\text{-}COOR'' \end{array} + NH^3 = \begin{array}{l} R\text{-}CNH^2 \\ \| \\ CN\text{-}C\text{-}COOR'' \end{array} + R'OH,$$

$$\begin{array}{l} R\text{-}CO\text{-}COR' \\ \| \\ CN\text{-}C\text{-}COOR'' \end{array} + 2NH^3 = \begin{array}{l} R\text{-}CO\text{-}NH^4 \\ \| \\ CN\text{-}C\text{-}COOR'' \end{array} + R'CONH^2.$$

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Nous adopterons dans notre étude l'ordre suivant :

1° Dérivés résultant de l'action des chlorures d'acides gras et aromatiques sur les sels d'argent des éthers acylcyanacétiques;

2° Dérivés sulfonés résultant de l'action du chlorure de paratoluène sulfonique sur les mêmes sels;

3° Dérivés alcoylacylcyanacétiques et amines auxquelles ils donnent naissance.

I. — Dérivés acylacylés.

β-Phényl-β-acétoxy-α-cyanacrylate de méthyle

$$\begin{array}{l} C^6H^5CO\text{-}COCH^3 \\ \| \\ CN\text{-}C\text{-}COOCH^3 \end{array}.$$

Préparation. — La réaction :

$$\begin{array}{l} C^6H^5COAg \\ \| \\ CNC\text{-}COOCH^3 \end{array} + CH^3COCl = AgCl + \begin{array}{l} C^6H^5COCOCH^3 \\ \| \\ CN\text{-}C\text{-}COOCH^3 \end{array},$$

ne donne de résultat que si l'on opère avec des corps absolument secs. La moindre trace d'eau donne, avec le chlorure d'acide, de l'acide chlorhydrique, de l'acide acétique qui décomposent immédiatement le sel argentique en éther benzoylcyanacétique, chlorure et acétate d'argent.

La dessiccation du sel d'argent dans le vide, sur de l'acide sulfurique, même après un temps très long, est insuffisante. L'eau n'est complètement éliminée qu'à 140°. Il faut éviter de dépasser cette température, car peu au-dessus le corps se transforme en une masse charbonneuse qui ne réagit plus.

Le chlorure d'acide est dilué dans de l'éther privé d'alcool, et desséché sur du chlorure de calcium, puis sur du sodium. On place dans un ballon de 1 litre, 50 gr. de benzoylcyanacétate de méthyle argentique, 300 cc. d'éther ou de ligroïne et on laisse tomber goutte à goutte au moyen d'un tube à brome le chlorure

d'acide. On porte au bain-marie 7 à 8 heures. On essore, on distille la solution éthérée et on abandonne le résidu dans le vide. La cristallisation ne se produit pas spontanément. L'huile visqueuse que l'on obtient a presque toujours une réaction acide et colore en rouge le perchlorure de fer.

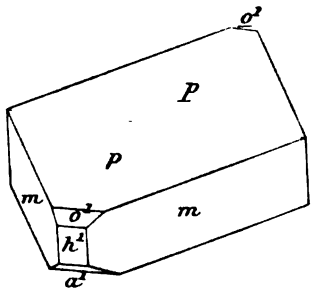
Purification. — Comme le β-phényl-β-acétoxy-α-cyanacrylate de méthyle se décompose très rapidement en présence de l'eau, presque instantanément en présence des alcalis, nous ne pouvions songer à le débarrasser de ses impuretés par agitation avec une solution alcaline. Nous y sommes parvenu en triturant l'huile avec du carbonate de potasse et en ajoutant de l'eau goutte à goutte jusqu'à ce que la masse prenne une consistance mielleuse. Nous étendons immédiatement sur une lame de porcelaine, qui est placée dans le vide sur l'acide sulfurique. La masse devient cassante. On la pulvérise et on l'épuise par le chloroforme qui abandonne après addition de ligroïne ou de toluène des cristaux quelquefois volumineux. Il est souvent nécessaire, surtout lorsqu'on ne possède pas de cristaux pour amorcer, de procéder à plusieurs traitements par le carbonate de potasse.

Propriétés physiques. — Cristaux incolores fondant à 89°. D = 1,321. Solubles dans éther, alcool, benzène, très solubles dans chloroforme et acétone, insolubles dans la ligroïne, très peu solubles dans le toluène.

Les solutions ne colorent plus en rouge le perchlorure de fer.

Forme cristalline du β-phényl-β-acétoxy-α-cyanacrylate de méthyle.

Nous devons cette détermination, ainsi que celles que nous donnerons au cours de ce travail, à M. Wyrouboff, à qui nous adressons ici nos plus vifs remerciements.



Clinorhombique. Cristaux toujours maclés par hémitropie autour d'une normale h^1(100).

Faces observées : $p(001)$, $h^1(100)$, $m(110)$, $o^1(101)$, $a^1(\bar{1}01)$:

$$1,9841 : 1 : 0,8955 ; \quad ph^1(001\text{-}100) = 90°44'.$$

Angles.	Calculés.	Mesurés.
$ph^1(001\text{-}100)$	»	*90°44'
$mm(1\bar{1}0\text{-}110)$	»	*53°30'
$pm(001\text{-}110)$	90°20'	90°20'
$po^1(001\text{-}101)$	»	*155°50'
$o^1m(101\text{-}110)$	100°56'	101°6'
$a^1p(\bar{1}01\text{-}001)$	155°36'	»
$a^1h^1(\bar{1}01\text{-}\bar{1}00)$	113°44'	113°44'

Dans la macle :

$pp(001001)$	178°32'	178°32'

Plan des axes optiques perpendiculaire au plan de symétrie. Bissectrice aiguë, positive se confondant à peu de chose près avec la normale de $h^1(100)$ $2H_a = 89°$ environ.

Analyses. — 0gr,2156 de substance ont donné : 0gr,5026 CO^2 et 0gr,0921 H^2O — 0gr,2130 de substance ont donné : 0gr,4972 CO^2 et 0gr,0834 H^2O — 0gr,3127 de substance ont fourni 15cc,7 de N ($H = 753$ mm., $t = 18°$) — 0gr,2110 de substance ont fourni 11cc,1 ($H = 755$ mm., $t = 25°$) — soit en centièmes, trouvé : C, 63.57 et 63.60; H, 4.74 et 4.35; N, 5.72 et 5.77 — calculé pour $C^{13}H^{11}O^4N$: C, 63.67; H, 4.49; N, 5.71.

Détermination du poids moléculaire par la cryoscopie. — Substance, 0gr,9143; poids de C^6H^6, 56,17; point de congélation de C^6H^6, 5°,64; de la dissolution, 5°,31; abaissement du point de congélation, 0°,33; poids moléculaire trouvé, 241; calculé, 245.

Action de l'eau.

5 gr. de corps sont placés dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant avec 100 cc. d'eau légèrement colorée en bleu par du tournesol. La liqueur vire au rouge au bout de peu de temps. On porte à l'ébullition une demi-heure. Par refroidissement l'huile qui s'est rassemblée à la partie inférieure se prend en masse. On la recueille et on la pèse (3gr,9; théorie, 4gr,06). Elle fond à 74°. C'est du benzoylcyanacétate de méthyle dont on fait le sel d'argent.

Analyse. — Substance, 0gr,0853; Ag, 0gr,0297 — soit en centièmes, trouvé : Ag, 34.81 — calculé pour $C^6H^5COAgCCNCOOCH^3$: Ag, 34.83.

Le liquide est porté à l'ébullition et l'on recueille les vapeurs

acides qui se dégagent dans du carbonate de soude. On évapore à siccité, on reprend par l'alcool et on caractérise l'acide acétique par les méthodes classiques.

Analyse. — Substance, 0^{gr},2171; Ag, 0^{gr},14 — soit en centièmes, trouvé : Ag, 64.43 — calculé pour CH^3COOAg : Ag, 64.67.

L'équation suivante indique la réaction :

$$\begin{matrix} C^6H^5CO\text{-}COCH^3 \\ \| \\ CN\text{-}C\text{-}COOCH^3 \end{matrix} + H^2O = \begin{matrix} C^6H^5COH \\ \| \\ CN\text{-}C\text{-}COOCH^3 \end{matrix} + CH^3COOH.$$

Action de la potasse aqueuse.

La réaction se passe dans le même sens que la précédente, mais si l'on prolonge l'action de l'alcali, le benzoylcyanacétate de méthyle est lui-même décomposé, il y a production de cyanacétophénone. Ce corps, fondant à 80-80°,5, a été préparé par M. A. Haller (1), par action de l'eau sur l'éther éthylique. La transformation est totale à froid en 15 jours, à chaud en 48 heures.

La succession des différentes réactions est la suivante :

$$\begin{matrix} C^6H^5COCOCH^3 \\ \| \\ CN\text{-}C\text{-}COOCH^3 \end{matrix} + KOH = \begin{matrix} C^6H^5COH \\ \| \\ CN\text{-}C\text{-}COOCH^3 \end{matrix} + CH^3COOK,$$

$$\begin{matrix} C^6H^5COH \\ \| \\ CN\text{-}C\text{-}COOCH^3 \end{matrix} + H^2O = C^6H^5COCH^2CN + CO^2 + CH^3OH,$$

$$C^6H^5COCH^2CN + 2KOH + H^2O = NH^3 + C^6H^5COOK + CH^3COOK.$$

On a en effet isolé de l'acide acétique et de l'acide benzoïque dont on a fait les sels d'argent : 1° substance, 0^{gr},1830; Ag, 0^{gr},1183 — soit en centièmes, trouvé : Ag, 64.64 — calculé pour CH^3COOAg : Ag, 64.67; — 2° substance, 0^{gr},1521; Ag, 0^{gr},0721 — soit en centièmes, trouvé : Ag, 47.40 — calculé pour C^6H^5COOAg : Ag, 47.16.

Le benzoylacétonitrile a donné à l'analyse les résultats suivants : substance, 0^{gr},1373; CO^2, 0^{gr},3760; H^2O, 0^{gr},0598 — substance, 0^{gr},1143; CO^2, 0^{gr},3124; H^2O, 0^{gr},0522 — substance, 0^{gr},1364; N, 11^{cc},2 ($H = 769$, $t = 15°$) — substance, 0^{gr},1593; N, 13^{cc},5 ($H = 769$, $t = 15°$) — soit en centièmes, trouvé : C, 74.73 et 74.34; H, 4.84 et 5.07; N, 10.00 et 9.69 — calculé pour C^9H^7NO : C, 74.48; H, 4.84; N, 9.65.

(1) A. Haller, *Bull. Soc. chim.* (2), t. 48, p. 23.

La cryoscopie nous a donné les résultats suivants :

1° Dans le benzène : substance, 0gr,8083; poids de benzène, 65gr,35; point de congélation du benzène, 5°,68; de la dissolution, 5°,24; abaissement du point de congélation, 0°,44; poids moléculaire correspondant, 137;

2° Avec l'acide acétique : substance, 0gr,8628; poids de CH^3COOH, 44,45; point de congélation de l'acide acétique, 15°,84; de la dissolution, 15°,32; abaissement du point de congélation, 0°,52; poids moléculaire correspondant, 141; calculé pour C^9H^7NO, 145.

Action des acides.

Un cristal de β-phényl-β-acétoxy-α-cyanacrylate de méthyle placé sur de l'acide sulfurique concentré semble d'abord ne pas réagir. L'addition d'une goutte d'eau amène une élévation de température suffisante pour faire fondre le corps. On sent nettement l'odeur d'acide acétique et les vapeurs qui se dégagent rougissent le papier bleu de tournesol. On étend d'un grand excès d'eau et on recueille la masse qui a cristallisé par refroidissement. Elle fond à 74° et est constituée par du benzoylcyanacétate de méthyle.

L'addition d'alcool dans les mêmes conditions donne naissance à de l'acétate d'éthyle dont l'odeur est caractéristique.

L'acide sulfurique a donc produit le même dédoublement que l'eau et les alcalis.

Action de l'ammoniaque.

Nous avons fait réagir l'ammoniac de plusieurs façons :

1° A l'état gazeux sur l'éther cyanacétique en solution éthérée ou chloroformique;

2° A l'état de dissolution dans l'alcool méthylique ou dans l'eau à la température ordinaire;

3° A l'état de dissolution aqueuse en tube scellé à 100°.

1° *Action de l'ammoniac gazeux.* — 10 gr. de benzoylcyanacétate ont été dissous soit dans l'éther, soit dans le chloroforme bien sec, l'ammoniaque est desséché sur de la chaux vive, puis sur le sodium. Assez rapidement on voit apparaître dans le liquide des flocons blancs qui deviennent bientôt si nombreux que le tout se prend en masse. On essore pour séparer l'éther et les corps solubles dans ce véhicule.

Le corps insoluble dans l'éther commence à se décomposer vers 150-160° en dégageant de l'ammoniaque. Il est soluble dans l'eau et

dans l'alcool qui sert à le purifier. Ses solutions colorent en rouge le perchlorure de fer. L'addition d'un acide provoque la formation d'un précipité fondant à 74°.

Analyses. — Substance, $0^{gr},2802$; CO^2, $0^{gr},6068$; H^2O, $0^{gr},1353$ — substance, $0^{gr},232$; CO^2, $0^{gr},5101$; H^2O, $0^{gr},123$ — soit en centièmes, trouvé : C, 59.85 et 59.94 ; H, 5.36 et 5.88 — calculé pour $C^6H^5CONH^4=CCNCOOCH^3$: C, 60; H, 5.45.

On trouve, en outre, dans la partie insoluble dans l'éther, une certaine quantité d'acétate d'ammoniaque qu'on caractérise par ses réactions classiques. Le résidu de l'évaporation de l'éther est peu abondant. Il est constitué en majeure partie par des aiguilles fines formant des masses soyeuses ou des touffes. Elles fondent vers 180°, s'altèrent assez rapidement à la lumière. On les purifie par cristallisation dans l'alcool et le chloroforme, puis dans l'éther et la ligroïne. L'analyse leur attribue la formule $C^{11}H^{10}ON^2$ qui en fait l'amidobenzoylcyanacétate de méthyle ou β-amido-α-cyano-cinnamate de méthyle $\begin{matrix} C^6H^5\text{-}C\text{-}NH^2 \\ \| \\ CN\text{-}C\text{-}COOCH^3 \end{matrix}$.

Analyses. — Substance, $0^{gr},2400$; CO^2, $0^{gr},5774$; H^1O, $0^{gr},1118$ — substance, $0^{gr},0984$; CO^2, $0^{gr},2348$; H^2O, $0^{gr},046$ — substance, $0^{gr},1652$; N, $18^{cc},8$ ($H=764$ mm., $t=16°$) — substance, $0^{gr},1275$; N, $12^{cc},6$ ($H=747$ mm., $t=15°$) — soit en centièmes, trouvé : C, 65.58 et 65.07; H, 5.17 et 5.19; N, 13.23 et 14.01 — calculé pour $C^{11}H^{10}N^2O^3$: C, 65.38; H, 4.95; N, 13.8.

Nous avons extrait par distillation dans le vide, tant de la partie insoluble dans l'éther que dans la partie soluble, de petites quantités de corps fondant vers 82° et constitués par de l'acétamide. Les deux formules suivantes rendent compte de la réaction :

$$\begin{matrix} C^6H^5COCOCH^3 \\ \| \\ CN\text{-}C\text{-}COOCH^3 \end{matrix} + NH^3 = \begin{matrix} C^6H^5\text{-}CO\text{-}NH^4 \\ \| \\ CN\text{-}C\text{-}COOCH^3 \end{matrix} + CH^3CONH^2, \quad (I)$$

$$\begin{matrix} C^6H^5\text{-}COCOCH^3 \\ \| \\ CN\text{-}C\text{-}COOCH^3 \end{matrix} + NH^3 = \begin{matrix} C^6H^5\text{-}CNH^2 \\ \| \\ CN\text{-}C\text{-}COOCH^3 \end{matrix} + CH^3COONH^4. \quad (II)$$

2° *Action de l'ammoniaque en solution dans l'alcool méthylique et dans l'eau à la température ordinaire.* — Tout se passe comme dans les réactions précédentes ; à côté de petites quantités de β-amino-α-cyanocinnamate de méthyle, on obtient surtout le sel ammoniacal de l'éther cyanacétique et de l'acétate d'ammoniaque.

3° *Action de l'ammoniaque en tube scellé à 100°.* — 20 gr. d'éther benzoylcyanacétique et 30 cc. de la solution ammoniacale concentrée des laboratoires sont portés à 100° en tube scellé pendant 24 heures. Il s'est formé dans le tube des touffes cristallines qu'on fait cristalliser dans l'alcool et dans l'eau bouillante. Elles fondent vers 125° et sont constituées par de la benzamide qu'on caractérise en outre par son point d'ébullition 290-292° à 760 mm., par son composé mercurique $(C^6H^5CONH)^2Hg$ fondant à 222°, et par les analyses suivantes :

Analyses. — Substance, 0gr,1913; CO^2, 0gr,4844; H^2O, 0gr,0999 — substance, 0gr,1859; CO^2, 0gr,4718; H^2O, 0gr,0943 — substance, 0gr,1315; CO^2, 0gr,3349; H^2O, 0gr,068 — substance, 0gr,1937; N, 20cc,3 (H = 763 mm., $t = 18°$) — substance, 0gr,0866; SO^4H^2 N/10, 6gr,8; NH^3, 0gr,01173 — soit en centièmes, trouvé : C, 68.92, 69.16 et 69.45; H, 5.8, 5.58 et 5.75; N, 11.15 et 12.06 — calculé pour $C^6H^5CONH^2$: C, 69.42; H, 5.78; N, 11.57.

On trouve, en outre, de la cyanacétophénone qu'il est difficile de séparer de la benzamide. Ce corps fond à 80°. Il est dû à l'action de l'eau.

Analyse. — Substance, 0gr,117; CO^2, 0gr,320; H^2O, 0gr,0534 — soit en centièmes, trouvé : C, 74.58; H, 5.07 — calculé pour C^9H^7NO : C, 74.48; H, 4.84.

Du liquide dont on a séparé les produits précédents, on retire de l'alcool, de l'acide benzoïque dont on fait le sel de potassium et le sel d'argent pour l'analyse.

Analyses. — Substance, 0gr,1657; sulfate de potassium, 0gr,0873 — soit en centièmes, trouvé : K, 23.65 — calculé pour C^6H^5COOK, K, 24.22 — substance, 0gr,2645; Ag, 0gr,1257 — soit en centièmes, trouvé : Ag, 47.22 — calculé pour C^6H^5COOAg : Ag, 47.16.

Action de l'éthylamine.

L'éthylamine à froid en solution à 33 0/0 donne uniquement le corps $\begin{matrix} C^6H^5\text{-}CONH^3C^2H^5 \\ \| \\ CNC\text{-}COOCH^3 \end{matrix}$ se décomposant peu au-dessus de 100°.

Analyse. — Substance, 0gr,1506; CO^2, 0gr,3472; H^2O, 0gr,0951 — substance 0gr,1124; CO^2, 0gr,2588: H^2O, 0gr,0628 — substance 0gr,1104; N, 12cc,3 (H = 759 mm., $t = 22°$) — substance 0gr,1221; N, 12cc,3 (H = 759 mm., $t = 22°,5$) — soit en centièmes, trouvé : C, 62.86 et 62.80; H, 6.74 et 6.20; N, 11.53 et 11.40 — calculé pour $C^{13}H^{16}N^2O^3$: C, 62.90; H, 6.45; N, 11.29.

β-méthyl-β-benzoyloxy-α-cyanacrylate de méthyle

$$\begin{matrix} CH^3\text{-}CO\text{-}CO\text{-}C^6H^5 \\ \| \\ CNC\text{-}COOCH^3 \end{matrix}$$

(*Syn.* β-benzoyloxy-α-cyanocrotonate de méthyle; α-C-acétyl-β-O-benzoyl-α-cyanacétate de méthyle.)

Préparation. — On laisse tomber goutte à goutte 20 gr. de chlorure de benzoyle étendu de 100 cc. d'éther bien sec sur 40 gr. d'acétylcyanacétate de méthyle argentique desséché dans le vide puis à 140°. On porte ensuite au bain-marie et on maintient l'ébullition pendant quelques heures. On essore, on chasse l'éther. L'huile visqueuse qu'on obtient est traitée par le carbonate de potasse. La masse obtenue est ensuite épuisée à l'éther et au chloroforme qui, après addition de ligroïne, abandonnent des aiguilles très fines fondant à 61°.5 et répondant à la formule $C^{13}H^{11}O^4N$.

Analyse. — Substance, $0^{gr},2736$; CO^2, $0^{gr},6426$; H^2O, $0^{gr},1123$ — substance, $0^{gr},1418$; CO^2, $0^{gr},3293$; H^2O, $0^{gr},0568$ — substance, $0^{gr},2346$ N, $11^{cc},5$ ($H = 758$ mm., $t = 18°$) — substance, $0^{gr},1557$; N, $8^{cc},1$ ($H = 755^{mm},5$, $t = 19°$) — soit en centièmes, trouvé : C, 63.54 et 63.39; H, 4.51 et 4.45; N, 5.64 et 5.91 — calculé pour $C^{13}H^{11}O^4N$: C, 63.67; H, 4.49; N, 5.71.

Le β-méthyl-β-benzoyloxy-α-cyanacrylate de méthyle est très soluble dans l'éther, le chloroforme, l'alcool, moins soluble dans le benzène, insoluble dans la ligroïne. L'eau, les alcalis, les acides le dédoublent.

$$\begin{matrix} CH^3COCOC^6H^5 \\ \| \\ CN\text{-}C\text{-}COOCH^3 \end{matrix} + H^2O = \begin{matrix} CH^2\text{-}C\text{-}OH \\ \| \\ CN\text{-}C\text{-}COOCH^3 \end{matrix} + C^6H^5COOH.$$

On sépare l'acide benzoïque formé de l'acétylcyanacétate de méthyle par sublimation dans le vide à température aussi basse que possible. L'ammoniaque donne le sel ammoniacal de l'acétylcyanacétate de méthyle et un peu d'amidoacétylcyanacétate de méthyle fondant à 181°,5 composé préparé pour la première fois par Held (1).

Analyse. — Substance, $0^{gr},1515$; CO^2, $0^{gr},2836$; H^2O, $0^{gr},0792$ — soit en centièmes, trouvé : C, 51.05; H, 5.88 — calculé pour $CH^3\text{-}CNH^2CCN\text{-}COOCH^3$: C, 51.42; H, 5.71.

(1) Held, *Thèse de la Faculté des sciences.* Paris, 1888.

β-phényl-β-benzoyloxy-α-cyanacrylate de méthyle

$$C^6H^5COOC^6H^5$$
$$\|$$
$$CN-C-COOCH^3$$

(*Syn.* β-benzoyloxy-α-cyanocinnamate de méthyle ; α-C-benzoyl-β-O-benzoyl-α-cyanacétate de méthyle.)

Préparé comme les corps précédents. Cristallisé en tables hexagonales ou en prismes clinorhombiques fondant à 83°. D. = 1.296.

Soluble dans l'éther, le chloroforme, l'acétone, l'alcool ; insoluble dans la ligroïne.

Analyse. — Substance, 0^{gr},1314 ; CO^2, 0^{gr},3393 ; H^2O, 0^{gr},051 — substance 0^{gr},2169 ; CO^2, 0^{gr},5549 ; H^2O, 0^{gr},0853 — substance, 0^{gr},1594 ; N, 6^{cc},6 (H = 739 mm., t = 20°) — substance, 0^{gr},2006 ; N, 7^{cc},5 (H = 761 mm., t = 15°) — soit en centièmes, trouvé : C, 70.41 et 70.23 ; H, 4.31 et 4.32 ; N, 4.57 et 4.35 — calculé pour $C^{16}H^{13}O^4N$: C, 70.35 ; H, 4.23 ; N, 4.56.

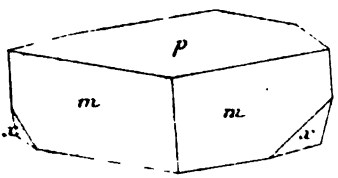
Poids moléculaire déterminé par la méthode cryoscopique. — Substance, 0^{gr},9728 ; poids de benzène, 59^{gr},66 ; point de congélation du benzène, 5°,64 ; de la dissolution, 5°,87. Abaissement du point de congélation, 0°,27. Poids moléculaire trouvé, 297 ; calculé 307.

Forme cristalline du β-phényl-β-benzoyl-α-cyanacrylate de méthyle.

Clinorhombique. Faces observées : p(001), m(110) et $x(\bar{1}21)$:

$$0{,}8972 : 1 : 0{,}8893 ; \; ph^1(001\text{-}100) = 93°21'.$$

Angles.	Calculés.	Mesurés.
$mm(1\bar{1}0\text{-}110)$	»	*96°18'
$pm(001\text{-}1\bar{1}0)$	»	*92°30'
$xx(\bar{1}21\text{-}\bar{1}21)$	75°18'	75°14'
$xp(\bar{1}21\text{-}001)$	»	*114°
$xm(\bar{1}21\text{-}\bar{1}10)$	146°54'	146°20'
$xm(\bar{1}21\text{-}110)$	102°38'	102°40'



Plan des axes optiques perpendiculaire au plan de symétrie et à peu

près perpendiculaire à l'arête *pg'*(001-010). Bissectrice aiguë négative perpendiculaire à *g'*, $2E_b = 91°$ environ. Dispersion très forte, dispersion croisée très nette. Biréfringence forte.

L'eau, les alcalis, les acides donnent naissance à de l'acide benzoïque et à du benzoylcyanacétate de méthyle; l'ammoniaque, à un peu d'amidobenzoylcyanacétate de méthyle et de grandes quantités de benzoylcyanacétate ammoniacal.

β-phényl-β-benzoyloxy-α-cyanacrylate d'éthyle

$$C^6H^5CO\text{-}COC^6H^5$$
$$\|$$
$$CN\text{-}C\text{-}COOC^2H^5,$$

(*Syn.* β-benzoyloxy-α-cyanocinnamate d'éthyle, α-C-benzoyl-β-O-benzoyl-α-cyanacétate d'éthyle.)

Ce corps bien cristallisé fond à 78-79°. Il est soluble dans la plupart des dissolvants organiques à l'exclusion de la ligroïne et du toluène. D. = 1,271.

Analyse. — Substance, 0gr,0975; CO^2, 0gr,2533; H^2O, 0gr,0413 — substance 0gr,2165; CO^2, 0gr,5633; H^2O, 0gr,0919 — substance, 0gr,2466; N, 9cc,5 (H = 749 mm., $t = 16°$) — soit en centièmes, trouvé: C, 70.83 et 70.95; H, 4.69 et 4.71, N, 4.39 — calculé pour $C^{19}H^{15}O^4N$: C, 71.02; H, 4.67; N, 4.36.

Les réactifs hydratants le dédoublent en acide benzoïque (F. 121°) et en benzoylcyanacétate d'éthyle.

Analyse. — Substance, 0gr,1524; N, 8cc,7 (H = 753 mm., $t = 21°$) — soit en centièmes, trouvé: 6.45 — calculé pour $C^6H^5COHCNCOOC^2H^5$: 6.45.

L'ammoniaque donne de petites quantités d'amidobenzoylcyanacétate d'éthyle déjà obtenu par MM. A. Haller et G. Blanc. Ce corps fond à 125°. Il est peu soluble dans l'éther et dans l'eau, plus soluble dans l'alcool.

Analyse. — Substance, 0gr,1655; CO^2, 0gr,4055; H^2O, 0gr,0804 — substance 0gr,1598; CO^2, 0gr,3915; H^2O, 0gr,0798 — substance, 0gr,0606; N, 7cc. (H = 750 mm., $t = 18°$) — substance, 0gr,1228; N, 13cc,8 (H = 761 mm., $t = 16°$) — soit en centièmes, trouvé: C, 66.81 et 66.80; H, 5.39 et 5.54; N, 13.06 et 12.91 — calculé pour $C^6H^5\text{-}CNH^2\text{-}CCNCOOC^2H^5$: C, 66.66; H, 5.55; N, 12.91.

En tube scellé à 100° il y a formation de cyanacétophénone et de benzamide comme dans le cas de l'éther méthylique.

β-méthyl-β-acétoxy-α-cyanacrylate de méthyle

$$\begin{array}{l} CH^3C\text{-}OCOCH^3 \\ \quad\| \\ CN\text{-}C\text{-}COOC^2H^5 \end{array}.$$

Huile assez mobile, distillant dans le vide en se décomposant entre 115-135° sous 11 mm. Inodore et incolore, sans action sur le perchlorure de fer. Instable il ne tarde pas à prendre l'odeur d'acide acétique.

Analyse. — Substance, 0^{gr},5947; CO^2, 1^{gr},1832; H^2O, 0^{gr},3022 — substance 0^{gr},1882; N, 11^{cc},2 (H = 755 mm., t = 14°) — soit en centièmes, trouvé : C, 54.40; H, 5.78; N, 6.86 — calculé pour $C^9H^{11}NO^4$: C, 54.82; H, 5.58; N, 7.1.

Les autres chlorures d'acides réagissant dans les mêmes conditions nous ont donné des produits huileux se prenant en une masse ferme mais ne cristallisant pas quand on les refroidit dans le chlorure de méthyle. Ils se décomposent quand on les distille dans le vide. Leur purification est donc très difficile. Quelques-uns cependant donnent des résultats satisfaisants à l'analyse :

β-méthyl-β-benzoyloxy-α-cyanacrylate d'éthyle

$$\begin{array}{l} C^6H^5CO\text{-}COCH^3 \\ \quad\| \\ CN\text{-}C\text{-}COOC^2H^5 \end{array}.$$

Analyse. — Substance, 0^{gr},1725; CO^2, 0^{gr},4106; H^2O, 0^{gr},0885 — substance 0^{gr},1957; CO^2, 0^{gr},4645; H^2O, 0^{gr},0952 — substance 0^{gr},2221; N, 10^{cc},8 (H = 750 mm., t = 15°) — soit en centièmes, trouvé : C, 64.91 et 64.72; H, 5.38 et 5.4; N, 5.57 — calculé pour $C^{14}H^{13}O^4N$: C, 64.9; H, 5; N, 5.4.

β-phényl-β-butyryloxy-α-cyanacrylate d'éthyle

$$\begin{array}{l} C^6H^5\text{-}COCOC^3H^7 \\ \quad\| \\ CN\text{-}C\text{-}COOC^2H^5 \end{array}.$$

Traité par l'alcool absolu et l'acide sulfurique donne du butyrate d'éthyle à odeur d'ananas. Ce corps a une odeur faible et ne colore pas en rouge le perchlorure de fer.

Analyse. — Substance, 0^{gr},2640; CO^2, 0^{gr},6425; H^2O, 0^{gr},1468 — substance 0^{gr},1111; N, 5 cc. (H = 746 mm., t = 18°5) — soit en centièmes, trouvé : C, 66.36; H, 6 21; N, 5.02 — calculé pour $C^{16}H^{17}O^6N$: C, 66.9; H, 5.9; N, 4.9.

L'éthylamine en solution à 33 0/0 donne le sel $\begin{matrix} C^6H^5\text{-}C\text{-}ONHC^2H^5 \\ \| \\ CNC\text{-}COOC^2H^5 \end{matrix}$ soluble dans l'alcool.

Analyse. — Substance, 0^{gr},3410; dégagent 0^{gr},0549 d'éthylamine correspondant à 17.42 de $NH^2C^2H^5$: et 5.43 de N, pour cent.

La théorie demande 17.17 et 5.34.

II. — Dérivés sulfonés.

La difficulté que nous avons rencontrée à obtenir à l'état cristallisé et purs les dérivés acylacylcyanacétiques nous a conduit à essayer l'action des chlorures crésylsulfureux qui donnent des composés cristallisant facilement. Malheureusement, si ces chlorures réagissent sur les sels d'argent des éthers acétyl et benzoylcyanacétiques, ils sont sans action sur les éthers cyanacétiques sodés. Nous ne pouvons donc présenter que des corps de formule $\begin{matrix} RC\text{-}OSO^2C^6H^4CH^3 \\ \| \\ CNC\text{-}COOR' \end{matrix}$ et non leurs tautomères parce que les éthers toluènesulfonecyanacryliques $\begin{matrix} C^6H^4CH^3SO^2H \\ | \\ CNC\text{-}COOR' \end{matrix}$ n'ont pu être préparés.

β-phényl-β-paratoluènesulfone-oxy-α-cyanacrylate d'ethyle

$$\begin{matrix} C^6H^5C\text{-}OSO^2C^6H^4\text{-}CH^3 \\ \| \quad 4 \qquad 1 \\ CN\text{-}C\text{-}COOC^2H^5 \end{matrix}.$$

Préparation. — La réaction

$$\begin{matrix} C^6H^5COAg \\ \| \\ CN\text{-}C\text{-}COOC^2H^5 \end{matrix} + C^6H^4CH^3SO^2Cl = \begin{matrix} C^6H^5C\text{-}OSO^2C^6H^4CH^3 \\ \| \\ CN\text{-}C\text{-}COOC^2H^5 \end{matrix} + AgCl,$$

ne se fait pas bien en présence de l'éther au réfrigérant ascendant. Nous avons donc opéré en présence de benzine dans des flacons très épais et bouchés, à 100°. La réaction pour être complète demande souvent 3 ou 4 jours. On essore pour séparer le chlorure d'argent qu'on épuise par de la benzine. On distille pour chasser ce dissolvant qui ne se prête pas bien à la cristallisation et on reprend par l'éther qu'on additionne ensuite de ligroïne, F. 84°.

Analyse. — Substance, 0^{gr},1543 ; CO^2, 0^{gr},3378 ; H^2O, 0^{gr},0623 — substance 0^{gr},1313 ; N, 4^{cc},4 ($H = 764$ mm.,5, $t = 18°$) — substance 0^{gr},1253 ; sulfate de baryum 0^{gr},2495 — soit en centièmes.

trouvé : C, 59.68 ; H, 4.49; N, 3.78; S, 8.06 — calculé pour $C^{19}H^{17}O^5NS$: C, 59.84 ; H, 4.46; N, 3.67 ; S, 8.39.

Poids moléculaire, déterminé par la cryoscopie. — Substance, 1gr,1406; poids de benzène, 32gr,383; point de congélation du benzène, 5°,51; de la dissolution, 5°,06. Abaissement du point de congélation, 0°,45. Poids moléculaire trouvé, 377; calculé, 381.

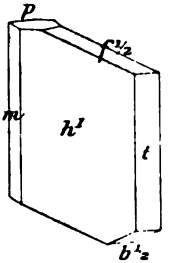
Forme cristalline du β-phényl-β-paratoluènesulfoneoxy-α-cyanacrylate d'éthyle.

Triclinique. Faces observées : $p(001)$, $h^1(100)$, $m(1\bar{1}0)$, $t(110)$, $f^{1/2}(111)$, $b^{1/2}(111)$.

$h^1g^1(100\text{-}010)$ 87°49′; $\alpha = 86°6'$,
$pg^1(001\text{-}010)$ 97°15′; $\beta = 97°56'$,
$*h^1p(100\text{-}001)$ 102°46′; $\gamma = 103°$.

1,5169 : 1 : 0,4096.

Angles.	Calculés.	Observés.
$mh^1(1\bar{1}0\text{-}100)$	»	*125°18′
$th^1(110\text{-}100)$	»	*122°20′
$mp(1\bar{1}0\text{-}001)$	91°4′	91°
$tp(110\text{-}001)$	»	*103°24′
$f^{1/2}p(111\text{-}001)$	»	*157°30′
$f^{1/2}h(111\text{-}100)$	113°14′	113°20′
$b^{1/2}p(\bar{1}\bar{1}1\text{-}001)$	152°41′	152°40′
$b^{1/2}h^1(\bar{1}\bar{1}1\text{-}\bar{1}00)$	91°49′	91°40′



β-phényl-β-paratoluènesulfoneoxy-α-cyanacrylate de méthyle

$$C^6H^5\text{-}COSO^2C^6H^4CH^3$$
$$\parallel \quad {}^4 \qquad {}^1$$
$$CN\text{-}C\text{-}COOCH^3$$

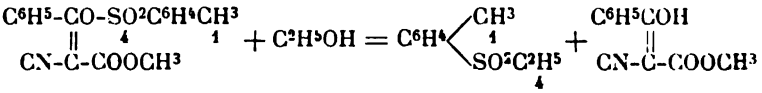
Fond à 97-98°. Il est très soluble dans la benzine, l'alcool.

Analyse. — Substance, 0gr,1436; CO^2, 0gr,3090; H^2O, 0gr,0523 — substance 0gr,1436; CO^2, 0gr,3090; H^2O, 0gr,0523 — substance

0gr,1602; N, 5cc,8 (H = 766 mm., $t = 25°$) — soit en centièmes, trouvé : C, 58.67 ; H, 4.04 ; N, 3.95 — calculé pour $C^{18}H^{15}O^5NS$: C, 58.85 ; H, 4.08 ; N, 3.81.

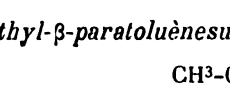
Poids moléculaire. — Substance, 1gr,1549; poids de benzène, 34gr,4321; point de congélation du benzène, 5°,23; de la dissolution, 4°,78. Abaissement du point de congélation, 0°,45. Poids moléculaire trouvé, 365; calculé, 367.

Les alcalis donnent naissance à l'acide paracrésylsulfureux fondant à 104-105° et au benzoylcyanacétate de méthyle fondant à 71° ; mais cette saponification est moins rapide que pour les dérivés acylacylés vrais — l'alcool absolu au paracrésylsulfite d'éthyle F. 32°.



Analyse. — Substance, 0gr,3828; sulfate de baryum 0gr,4400 — soit en centièmes, trouvé : S, 15.80 — calculé pour $C^9H^{12}O^3S$: S, 16.

β-méthyl-β-paratoluènesulfoneoxy-α-cyanacrylate de méthyle



Fond à 116°, se présente sous forme de cristaux microscopiques. Il est beaucoup moins stable que les composés précédents ; abandonné à l'air humide il se transforme en une huile qui abandonne à la longue des cristaux de CH^3-COHCCNCOOCH^3 (F. 46°).

Analyse. — Substance, 0gr,2268; CO^2, 0gr,1272; H^2O, 0gr,0864 — soit en centièmes, trouvé : C, 51.36; H, 4.23 — calculé pour $C^{13}H^{13}O^5NS$: C, 51.14; H, 4.26.

III. — Ethers alcoylacylcyanacétiques.

Un certain nombre de ces éthers ont été obtenus par MM. Haller et Blanc ; nous ne reviendrons donc pas sur leur mode de préparation et sur leurs propriétés. — Nous avons préparé un certain nombre de ces corps pour faire réagir sur eux l'ammoniac et quelques amines et obtenir des dérivés aminés qui nous l'avons vu ne se forment qu'en très petite quantité en partant des dérivés acylacylés.

β-méthyl-β-méthoxy-α-cyanacrylate de méthyle

$$CH^3\text{-}COCH^3$$
$$\|$$
$$CN\text{-}C\text{-}COOCH^3$$

Fond à 96-97°.

Analyse. — Substance, 0gr,1061 ; CO^2, 0gr,2110; H^2O, 0gr,0554 — substance 0gr,091 ; N, 7cc,3 (H = 760 mm., $t = 17°$) — soit en centièmes, trouvé : C, 54.22 ; H, 5.81 ; N, 9.23 — calculé pour $C^7H^9O^3N$: C, 54.19 ; H, 5.80 ; N, 9.03.

Nous avons préparé en partant de ce corps les dérivés aminés suivants : l'amidoacétylcyanacétate de méthyle (F. 180°,5) déjà décrit par Held, le méthylamidoacétylcyanacétate de méthyle et l'éthylamidocyanacétate de méthyle.

Méthylamidoacétylcyanacétate de méthyle

$$CH^3\text{-}C\text{-}NHCH^3$$
$$\|$$
$$CN\text{-}C\text{-}COOCH^3$$

Ce corps se forme quand on laisse quelques instants en contact le β-méthyl-β-méthoxy-α-cyanacrylate de méthyle à la température ordinaire avec une solution aqueuse de méthylamine à 33 0/0. Le produit insoluble dans l'eau est purifié par cristallisation dans l'alcool où il est très soluble. Il est peu soluble dans l'éther, insoluble dans la ligroïne. Il fond à 123°. Il est sans action sur le tournesol. La potasse le décompose en méthylamine et en potassium acétylcyanacétate de méthyle.

Analyse. — Substance, 0gr,0721 ; CO^2, 0gr,145 ; H^2O, 0gr,0441 — substance 0gr,1158 ; N, 18cc,8 (H = 746 mm., $t = 18°$) — soit en centièmes, trouvé : C, 54.86 ; H, 6.79 ; N, 18.25 — calculé pour $C^7H^{10}O^2N^2$: C, 54.54 ; H, 6.49 ; N, 18.18.

Ethylamidoacétylcyanacétate de méthyle

$$CH^3\text{-}CNHC^2H^5$$
$$\|$$
$$CN\text{-}C\text{-}COOCH^3$$

Fond à 73°, soluble dans l'alcool, très peu soluble dans l'éther, insoluble dans la ligroïne.

Analyse. — Substance, 0gr,1369 ; CO^2, 0gr,2876 ; H^2O, 0gr,0876 — substance 0gr,0849 ; N, 13cc 3 (H = 751 mm.,3 $t = 16°$) — soit en centièmes, trouvé : C, 57.23 ; H, 7.10 ; N, 16.72 — calculé pour $C^8H^{12}O^2N^2$: C, 57.14 ; H, 7.14 ; N, 16.66.

β-phényl-β-propyloxy-α-cyanacrylate de méthyle

$$\begin{matrix} C^6H^5C\text{-}OC^3H^7 \\ \| \\ CN\text{-}C\text{-}COOCH^3 \end{matrix}.$$

Beaux cristaux clinorhombiques fondant à 84°. — Solubles dans l'éther, le chloroforme, l'alcool, un peu soluble dans le toluène.

Analyse. — Substance, 0gr, 153; CO^2, 0gr,3833; H^2O, 0gr,0827 — substance 0gr,1666; N, 8cc,2 (H = 759mm,5, t = 16°) — soit en centièmes, trouvé: C, 68.31; H, 6; N, 5.69 — calculé pour $C^{14}H^{15}O^3N$: C, 68.57; H, 6.12; N, 5.71.

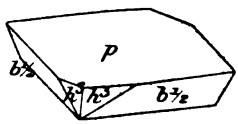
Forme cristalline du β-phenyl-β-propyloxy-α-cyanacrylate de méthyle.

Clinorhombique. Les mesures sont très mauvaises, la plupart des faces donnent de multiples images.

Faces observées : $p(001)$, $h^3(210)$, $b^{1/2}(\bar{1}11)$.

$$1,7907 : 1 : 1,7032; \quad ph^1(001\,100) = 95°19'.$$

Analyses.	Calculés.	Observés.
$h^3h^3(2\bar{1}0\text{-}210)$	»	*96°40'
$h^3p(210\text{-}001)$	»	*94°10'
$b^{1/2}b^{1/2}(\bar{1}\bar{1}1\text{-}\bar{1}11)$	»	*75°34'
$b^{1/2}p(\bar{1}11\text{-}001)$	115°9'	115°



Plan des axes optiques perpendiculaire au plan de symétrie.

Le β-phényl-β-propyloxy-α-cyanacrylate de méthyle donne avec l'ammoniaque l'amidobenzoylcyanacétate de méthyle fondant à 180-181°, que nous avons étudié à propos de l'acétoxycyanocinnamate de méthyle; avec la méthylamine à 33 0/0 le méthylamidobenzoylcyanacétate de méthyle; avec l'éthylamine, l'éthylamidobenzoylcyanacétate de méthyle.

Méthylamidobenzoylcyanacétate de méthyle $\begin{matrix} C^6H^5CNHCH^3 \\ \| \\ CNC\text{-}COOCH^3 \end{matrix}$.

— Fondant à 128°,5.

Analyse. — Substance. 0gr,0612; CO^2, 0gr,151; H^2O, 0gr,0303 — substance 0gr,1024; N, 11cc,5; (H = 759 mm., t = 18°) — soit

en centièmes, trouvé : C, 66.71 ; H, 5.51 ; N. 12.83 — calculé pour $C^{12}H^{12}O^2N^2$: C, 66.66 ; H, 5.55 ; N, 12.96.

Ethylamidobenzoylcyanacétate de méthyle $\begin{matrix} C^6H^5CNHC^2H^5 \\ \| \\ CNC\text{-}COOCH^3 \end{matrix}$. — Paillettes brillantes fondant à 123-124°.

Analyse. — Substance, 0gr,1935 ; CO^2, 0gr,4806 ; H^2O, 0gr,1056 — substance 0gr,188 ; N, 20cc,1 ; (H = 747 mm., t = 15°) — soit en centièmes, trouvé : C, 67.73 ; H, 6.06 ; N, 12.20 — calculé pour $C^{13}H^{14}O^2N^2$: C, 67.82 ; H, 6.08 ; N, 12.17.

Le β-phényl-β-méthoxy-α-cyanacrylate d'éthyle $\begin{matrix} C^6H^5COCH^3 \\ \| \\ CNC\text{-}COO^2H^5 \end{matrix}$, nous a donné les amines suivantes.

Méthylamidobenzoylcyanacétate d'éthyle $\begin{matrix} C^6H^5CNHCH^3 \\ \| \\ CNCCOOC^2H^5 \end{matrix}$, qui fond à 104-105°.

Analyse. — Substance, 0gr,1430 ; CO^2, 0gr,356 ; H^2O, 0gr,078 — substance 0gr,2033 ; N, 21cc,6 (H = 765 mm., t = 18°) — soit en centièmes, trouvé : C, 67.89 ; H, 6.06 ; N, 12.24 — calculé pour $C^{13}H^{14}O^2N^2$: C, 67.82 ; H, 6.08 ; N, 12.17.

Ethylamidobenzoylcyanacétate d'éthyle $\begin{matrix} C^6H^5CNHC^2H^5 \\ \| \\ CN\text{-}C\text{-}COOC^2H^5 \end{matrix}$, fond à 90-91°.

Analyse. — Substance, 0gr,2125 ; N, 21cc,1 (H = 758mm,9 t = 14°) — soit en centièmes, trouvé : N, 11.50 — calculé pour $C^{14}H^{16}N^2O^2$: N, 11.47.

(Laboratoire de chimie organique de la Sorbonne.)

N° 61. — Sur les acétones à fonction acétylénique. Nouvelle méthode de synthèse des isoxazols ; par **MM. Charles MOUREU et Maurice BRACHIN.**

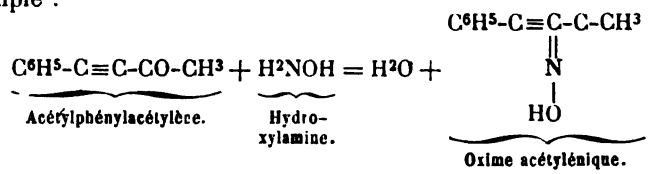
Les recherches rapportées dans notre précédent mémoire ont établi que les acétones à fonction acétylénique de la forme R-C≡C-CO-R' donnaient, en réagissant sur les hydrazones, par transposition moléculaire avec fermeture de chaîne des hydrazones d'abord formées, des pyrazols identiques à ceux que fournissent les dicétones β qui en dérivent par hydratation. Nous nous proposons maintenant d'étudier parallèlement le mode d'action de l'hydroxylamine sur les mêmes composés.

Nous avons étudié cinq acétones : l'acétylphénylacétylène, le propionylphénylacétylène, le butyrylphénylacétylène, le benzoyl-

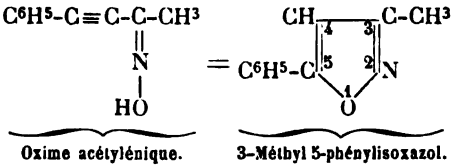
phénylacétylène et l'anisoylphénylacétylène. En faisant réagir l'hydroxylamine sur ces corps, nous avons constamment obtenu les isoxazols correspondants.

La réaction se passe nécessairement en deux phases :

1° Il y a d'abord formation d'une oxime à fonction acétylénique ; exemple :

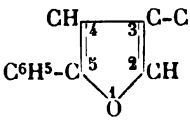


2° Dans la seconde phase, l'oxime produite s'isomérise en fermant la chaîne, pour donner l'isoxazol :



Les composés ci-dessous décrits ont été ainsi obtenus.

3-Méthyl 5-phénylisoxazol



Ce composé se forme dans l'action de l'hydroxylamine sur l'acétylphénylacétylène $C^6H^5-C\equiv C-CO-CH^3$.

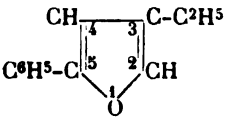
On mélange une solution de 3 gr. d'acétylphénylacétylène dans 15 cc. d'alcool à 95° avec une solution de 2 gr. de chlorhydrate d'hydroxylamine et 3 gr. d'acétate de soude sec dans 10 cc. d'eau, et on chauffe le tout à reflux pendant 12 heures. On fait ensuite passer dans la liqueur un courant de vapeur d'eau ; celle-ci entraîne lentement une huile, qui se congèle presque aussitôt en masses cristallines blanches (poids $2^{gr},80$, après essorage et dessication dans le vide sulfurique). L'eau d'essorage renferme en solution le reste du produit, qui peut en être extrait par l'éther.

Purifié par cristallisation dans l'éther de pétrole (Eb. 30-60°), le corps se présente sous la forme de feuillets blancs, légers, qui fondent à 68°. Il distille sans décomposition à 151-152° sous 19 mm.

L'acide chlorhydrique concentré le dissout facilement à froid ; l'addition d'un excès d'eau à la solution le précipite immédiatement sous la forme de gros flocons blancs. (Subst., 0gr,2301 — trouvé : H, 6.32; C, 75.38 — calculé : H, 5.66; C, 75.47). (Subst., 0gr,2037 — trouvé : N, 8.97 — calculé : N, 8.80).

En traitant par la lessive de soude l'oxime du dichlorure de benzylidène-acétone C^6H^5-CHCl-CHCl-CO-CH^3, Goldschmidt (1) a obtenu un composé cristallisant en grosses tables fusibles à 65°, solubles dans l'acide chlorhydrique concentré, et se transformant, sous l'action de l'ammoniaque à 250°, en un pyrazol en tout semblable au 3-méthyl-5-phénylpyrazol décrit dans le mémoire précédent. Ce produit est cetainement identique au nôtre.

3-Éthyl 5-phénylisoxazol



L'acétone génératrice est ici le propionylphénylacétylène C^6H^5-C≡C-CO-C^2H^5.

On chauffe à reflux, pendant 8 heures, un mélange préparé avec 3gr,16 de propionylphénylacétylène dissous dans 15 cc. d'alcool à 95°, d'une part, et de l'autre, avec 2 gr. de chlorhydrate d'hydroxylamine et 3 gr. d'acétate de soude sec dissous dans 10 cc. d'eau. Après refroidissement de la liqueur, on l'additionne de quelques volumes d'eau, qui produit un trouble laiteux; on agite à l'éther, on lave la solution éthérée au bicarbonate de potasse et à l'eau, on la sèche sur le sulfate de soude anhydre, on évapore l'éther et on distille le résidu dans le vide.

On obtient ainsi 3 gr. d'un liquide huileux passant à 157-158° sous 18 mm. Le produit se congèle rapidement dans un mélange réfrigérant; il fond ensuite, par échauffement spontané et lent, entre — 6 et — 2°. Sa densité à 18° est $D_0^{18} = 1{,}0766$. Il est soluble dans l'acide chlorhydrique concentré; un excès d'eau le précipite immédiatement de cette solution sous forme d'une émulsion blanche. (Subst., 0gr,2346 — trouvé : H, 6.92; C, 75.94 — calculé : H, 6.35; C, 76.30).

Propionylphénylacétylène C^6H^5-C≡C-CO-C^2H^5. — Ce composé, à notre connaissance, n'avait pas encore été préparé. Nous

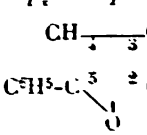
1) *D. ch. G.*, t. 28, p. 1532.

l'avons obtenu sans difficulté en faisant réagir le chlorure de propionyle CH^3-CH^2-COCl sur le phénylacétylène sodé C^6H^5-C≡CNa.

Une bouillie de carbure sodé, préparée avec 12 gr. de phénylacétylène, 2gr,30 de sodium pulvérisé et 80 cc. d'éther anhydre, est introduite peu à peu dans une solution de 13 gr. de chlorure de propionyle dans 30 gr. d'éther également absolu. La masse s'échauffe rapidement en se colorant en jaune paille, et l'éther ne tarde pas à entrer en ébullition; on condense les vapeurs au moyen d'un bon réfrigérant. L'ébullition dure environ 2 à 3 heures. Le mélange est ensuite abandonné à lui-même jusqu'à complet refroidissement. On constate alors qu'une partie notable de la bouillie primitive a disparu. On verse le tout dans un excès d'eau additionnée d'acide acétique, on décante la couche éthérée, on la lave au carbonate de soude et à l'eau, et, après dessication sur le sulfate de soude sec, on évapore l'éther, et on distille le résidu dans le vide.

On recueille ainsi 4 gr. de phénylacétylène, et, à 135-145° sous 16 mm., 6 gr. d'une huile à odeur piquante. Celle-ci, constituée par l'acétone acétylénique impure, est légèrement acide au tournesol. On la lave avec soin en solution éthérée au carbonate de soude, et, après dessication, on la redistille dans le vide. On recueille ainsi 4 à 5 gr. de produit pur, passant exactement à 137-138° sous 16 mm. Le corps présente une odeur piquante très tenace, et agit sur la peau et les muqueuses comme un caustique violent; il se congèle dans un mélange réfrigérant, et fond entre — 8 et + 10°; sa densité à 23° est $D_0^{23} = 1,0043$. (Subst., 0gr,1901 — trouvé : H, 6.71 et 6.82; C, 83.18 et 83.14 — calculé : H, 6.32; C, 83.54).

3-Propyl 5-phénylisoxazol



Ce corps s'obtient en partant du butyrylphénylacétylène C^6H^5-C≡C-CO-C^2H^7.

On mélange une solution de 4 gr. d'acétone acétylénique dans 20 cc. d'alcool avec une solution de 2gr,20 de chlorhydrate d'hydroxylamine et 4 gr. d'acétate de soude sec dans 15 cc. d'eau, et on chauffe le tout à reflux pendant 12 heures. On termine ensuite la préparation comme dans le cas de l'éthylphénylisoxazol.

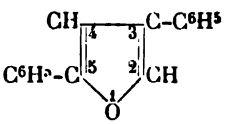
Le produit pur est une huile incolore et sans odeur, qui bout à

168-169° sous 18 mm. Il se congèle dans un mélange réfrigérant et fond entre +5° et +10°; sa densité à 18° est $D_0^{18} = 1{,}0536$. Soluble dans l'acide chlorhydrique concentré, il est, comme les isoxazols précédents, immédiatement précipité de cette solution par un excès d'eau. (Subst., 0gr,2219 — trouvé : H, 7.38; C, 76.88 — calculé : H, 6.95; C, 77.00).

Butyrylphénylacétylène $C^6H^5\text{-}C{\equiv}C\text{-}CO\text{-}C^3H^7$. — Le butyrylphénylacétylène avait déjà été obtenu par l'un de nous, en commun avec M. Delange, en condensant le butyrate d'amyle avec le phénylacétylène (1). Nous l'avons préparé très pur et avec de meilleurs rendements en traitant le phénylacétylène sodé $C^6H^5\text{-}C{\equiv}CNa$ par le chlorure de butyryle $CH^3\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}COCl$.

L'opération s'effectue exactement comme dans le cas du propionylphénylacétylène. On met en œuvre 21 gr. de phénylacétylène, 4gr,6 de sodium et 22 gr. de chlorure de butyryle. On récupère 8gr,50 de carbure, et on obtient finalement 10gr,50 de butyrylphénylacétylène passant à 148-150° sous 18 mm. Le produit se présente sous la forme d'une huile à odeur piquante, très caustique pour la peau et les muqueuses; il a pour densité 0,9859 à 23°. (Subst., 0gr,1733 et 0gr,1934 — trouvé : H, 7.61 et 7.43; C, 83.81 et 83.52 — calculé : H, 6.97; C, 83.72).

3.5-Diphénylisoxazol



Ce corps s'obtient en partant du benzoylphénylacétylène $C^6H^5\text{-}C{\equiv}C\text{-}CO\text{-}C^6H^5$.

On dissout 2gr,06 (1 mol.) de l'acétone acétylénique dans 20 cc. d'alcool, d'une part, et d'autre part, 1 gr. (calc. 0gr,70) de chlorhydrate d'hydroxylamine et 2 gr. d'acétate de soude sec dans 10 cc. d'eau. Les deux solutions ayant été mélangées, on chauffe le tout à reflux pendant 8 heures. Par refroidissement, la majeure partie de l'isoxazol se dépose sous la forme de longues aiguilles blanches, que l'on sépare et que l'on essore. La liqueur filtrée, après évaporation de l'alcool au bain-marie, est additionnée de trois volumes d'eau; il se précipite une nouvelle dose d'isoxazol, qu'on réunit au dépôt cristallin précédent. Une simple cristallisation du produit dans l'alcool fournit le composé à l'état de pureté (poids 1gr,50).

(1) Ch. Moureu et R. Delange, *Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. 27, p. 374.

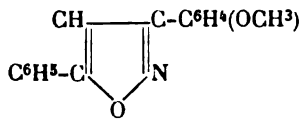
Cet isoxazol se présente en beaux feuillets blancs, brillants, légers, très réguliers, peu solubles dans l'alcool et dans l'éther. Chauffé dans un tube capillaire au bain d'acide sulfurique, il fond en partie à 142°; à partir de 170°, il fournit un dégagement de gaz, et la fusion n'est complète que vers 190°; par refroidissement, le produit se solidifie, et, en le chauffant de nouveau, il fond complètement entre 140 et 146° Il est insoluble dans l'acide chlorhydrique concentré. (Subst., 0gr,1942 — trouvé : H, 5.35; C, 81.70 — calculé : H, 4.97; C, 81.44). (Subst., 0gr,34.81 — trouvé : N, 6.65 — calculé : N, 6.63).

En traitant le dichlorure de benzylidène-acétophénone

$$C^6H^5\text{-}CHCl\text{-}CHCl\text{-}CO\text{-}C^6H^5,$$

par le chlorhydrate d'hydroxylamine et la lessive de soude, on obtient, d'après Goldschmidt (1), un corps fusible à 141°. Etant donnés le mode de formation du composé de Goldschmidt et les divers caractères qu'en donne l'auteur, ce composé est sans aucun doute le même que le nôtre. Mais la fusion à 141°, contrairement au dire de l'auteur, n'est que partielle, et doit être envisagée comme un commencement de décomposition.

3-Anisyl 5-phénylisoxazol



L'acétone mise en œuvre est ici l'anisoylphénylacétylène $C^6H^5\text{-}C{\equiv}C\text{-}CO\text{-}C^6H^4(OCH^3)$.

On mélange une solution chaude de 2gr,36 (1 mol.) d'anisoylphénylacétylène dans 40 cc. d'alcool à 95° avec une soltion de 1 gr. (calc. 0,70) de chlorhydrate d'hydroxylamine et de 2 gr. d'acétate de soude sec dans 10 cc. d'eau, et le tout est chauffé à reflux pendant 8 heures. La liqueur, abandonnée ensuite au refroidissement se prend tout entière en une masse de petits cristaux blancs. On essore et on fait recristalliser le produit dans l'alcool méthylique, où il est très peu soluble à froid.

L'isoxazol ainsi préparé se présente en fines aiguilles blanches, qui fondent à 128-129°. Il est insoluble dans l'acide chlorhydrique concentré. (Subst., 0gr,2187 — trouvé : H, 5.37; C, 76.19 — calculé : H, 5.17; C, 76.49). (Subst., 0gr,3336 — trouvé : N, 5.74 — calculé : N, 5.57).

(1) *D. ch. G.*, t. **28**, p. 2540.

Nous croyons devoir insister, en terminant, sur la parfaite netteté de l'action de l'hydroxylamine sur les acétones acétyléniques. Il ne se fait aucun produit accessoire, et le rendement en isoxazol est toujours voisin du rendement théorique (1).

N° 62. — Burette à remplissage et affleurement au zéro automatique, modèle permettant de ramener le liquide n'ayant pas servi dans le flacon (2) ; par **M. ALVERGNIAT-CHABAUD.**

Différents appareils, ceux de Berlemont, Pellet, Dupré, etc., offrent chacun certains des avantages que nous avons cherché à réunir dans notre burette.

Nous y arrivons, en employant un robinet à deux voies, percées à 120° et pouvant mettre alternativement la burette en communication, avec le tube d'écoulement extérieur, servant au dosage, et avec le flacon contenant le réactif.

La montée du liquide se fait, sous la pression de l'air envoyée par une poire, par un tube latéral communiquant avec la partie supérieure de la burette. Nous avons placé dans ce tube même, le suçoir qui assure comme dans l'appareil de Dupré l'affleurement exact au zéro. Mais, comme on peut le voir, nous avons complètement modifié la disposition de ce siphon.

Le remplissage peut se faire avec le robinet complètement fermé, ou en établissant la communication entre la burette et le flacon. On va un peu plus vite dans ce dernier cas, mais il est nécessaire de fermer le robinet au moment opportun, comme cela se présente dans d'autres appareils, et cette manœuvre ne saurait, à notre avis, s'imposer dans une burette vraiment auto-

(1) Ces recherches ont paru en abrégé, le 16 novembre dernier, dans une Note à l'Académie des sciences. Presque au même moment, L. Claisen (de Kiel) signalait la formation analogue d'isoxazols en partant de l'aldéhyde propiolique et de l'aldéhyde phénylpropiolique (*D. ch. G.*, t. **36**, p. 3664).

(2) Modèle de M. Hubac, construit par la maison Alvergniat-Chabaud.

matique, où le remplissage doit se faire, comme dans la nôtre sous la simple pression de l'air et sans autre intervention.

La burette une fois pleine, fonctionne comme tous les instruments de ce genre. Les dosages terminés, il suffit de tourner le robinet convenablement pour renvoyer le liquide non utilisé dans le flacon. Le lavage se fait très facilement, soit directement, soit au moyen d'un entonnoir.

Nous avons surtout cherché à établir un modèle simple qui, tout en rendant les services que l'on demande aux appareils similaires, soit d'un prix relativement abordable. Dans ce but, nous n'avons pas dans la burette simple fait jauger le volume qui résulte de l'écoulement complet de la burette, c'est-à-dire qu'elle n'est pas à déversement automatique.

Cet avantage qui n'est appréciable que dans certains cas particuliers, peut facilement être obtenu dans notre burette. Ce n'est qu'une affaire de graduation, ne nécessitant aucune modification dans l'appareil.

N° 63. — Sur l'acide diéthylisosuccinique ; par MM. A. L. LUMIÈRE et F. PERRIN.

En étudiant les propriétés thérapeutiques des combinaisons polyéthylés, nous avons été amenés à préparer un nouvel acide que nous avons appelé acide diéthylisosuccinique.

Voici comment nous avons opéré :

On dissout un atome de sodium dans dix fois son poids d'alcool, on ajoute une molécule de malonate d'éthyle puis une molécule d'iode-pentane C^2H^5-CH.I-C^2H^5. Le mélange est alors chauffé à l'ébullition pendant quelques heures. Lorsque la réaction est terminée, on chasse l'alcool, et on traite le résidu par l'eau. La couche huileuse obtenue est desséchée sur du chlorure de calcium puis rectifiée. On sépare par la rectification un liquide bouillant à 242-245° qui constitue l'éther diéthylique de l'acide diéthylisosuccinique :

$$\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix}\!\!>\!CH\text{-}CH\!<\!\begin{matrix} CO^2\text{-}C^2H^5 \\ CO^2\text{-}C^2H^5 \end{matrix}.$$

Analyse. — 0^{gr},2340 de substance ont donné : 0^{gr},5344 d'anhydride carbonique et 0^{gr},2127 d'eau — soit en centièmes, trouvé : C, 62.2 ; H, 10 — calculé pour $C^{12}H^{22}O^4$: C, 62.6 ; H, 9 5.

Pour isoler l'acide, il faut faire bouillir cet éther avec la quantité calculée d'eau de baryte ; le sel de baryum qui est

peu soluble est séparé puis décomposé par la quantité calculée d'acide sulfurique. On obtient par évaporation du liquide filtré un produit sirupeux qui ne tarde pas à cristalliser sous forme de grandes tables transparentes, et qui est l'acide diéthylisosuccinique $\frac{C^2H^5}{C^2H^5}>CH-CH<\frac{CO^2H}{CO^2H}$, F. 52-53°.

L'anilide $\frac{C^2H^5}{C^2H^5}>CH-CH<\frac{CO-NH-C^6H^5}{CO-NH-C^6H^5}$ que l'on obtient en chauffant l'éther avec de l'aniline, est un produit cristallisé en petites aiguilles incolores. Il est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool et fond à 219-220°.

EXTRAITS DES MÉMOIRES FRANÇAIS

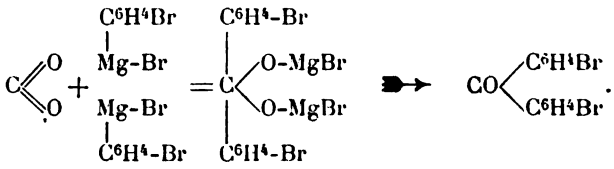
Sur l'aldéhyde o.-toluique ; H. FOURNIER (*C. R.*, t. **137**, p. 716; 2.11.1903). — L'aldéhyde o.-toluique a été préparée par oxydation de l'alcool correspondant, obtenu lui-même par la méthode de MM. Tiffeneau et Delange. L'oxydation se fait par le mélange chromique. L'aldéhyde purifiée par l'intermédiaire de sa comb. bisulfitique bout à 90° sous 20 mm., à 197° (corr.), sous la pression ordinaire ; son *hydrazone* f. à 97° ; sa *semi-carbazone* f. à 209°, la *semi-carbazone de l'ald. p.-toluique* crist. en aig. blanches f. à 215°.

L'auteur préconise l'emploi de la benzylphénylhydrazine asym. pour caractériser les aldéhydes. Elle réagit à froid en donnant des corps facilement purifiables, cristallisant dans l'alcool en aig. blanches, inaltérables à l'air et à la lumière.

Benzylphénylhydrazone de l'ald. o.-toluique, f. à 87° ; ... *de l'ald. p.-toluique*, f. à 140° ; ... *de l'ald. phénylacétique*, f. à 83° ; ... *de l'ald. p.-éthylbenzoïque*, f. à 104°. R. MARQUIS.

Sur une méthode de synthèse des dérivés dihalogénés symétriques de la benzophénone ; F. BODROUX (*C. R.*, t. **137**, p. 710; 2.11.1903. — Les bromures de p.-bromophénylmagnésium et de p.-chlorophénylmagnésium, traités par CO^2 sec (en sol. éthérée) fournissent un mélange d'acide p.-bromo (p.-chloro) benzoïque et de di-p.-bromo (chloro) benzophénone.

La formation de ces cétones halogénées s'explique par les schemas suivants :



La température de la réaction exerce une influence considérable sur les proportions relatives de cétone et d'acide formés, ainsi qu'on peut s'en convaincre par l'examen du tableau suivant :

$C^6H^4Br^2$ transformé.	CO^2 gaz à 36°.	CO^2 gaz à 0°.	CO^2 solide à — 40°.
En $C^6H^4\langle^{CO^2H}_{Br}$	10 %	61 %	76 %
En $CO\langle^{C^6H^4Br}_{C^6H^4Br}$	55	26	6

La *di-p.-bromobenzophénone* crist. dans l'alcool bouillant en lamelles blanches f. à 171-172° ; son *oxime* crist. en aig. f. à 150°.

La *di-p.-chlorobenzophénone* crist. en lamelles blanches f. à 145° ; son *oxime* f. à 135°. R. MARQUIS.

5 Avril 1904 3e série, t. XXXI-XXXII n° 7

1904

BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

COMPRENANT

LE PROCÈS-VERBAL DES SÉANCES, LES MÉMOIRES

PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ

L'ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

PUBLIÉS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER

LA REVUE DES BREVETS, ETC.

COMMISSION D'IMPRESSION :

MM. G. ANDRÉ, V. AUGER, A. BÉHAL, G. BERTRAND, A. GAUTIER, M. HANRIOT, H. MOISSAN.

RÉDACTEURS :

MM. P. ADAM, V. AUGER, BLAISE, L. BOURGEOIS, L. BOUVEAULT, FICHER, COPAUX, A. CORVISY, M. DELACRE, DESGREZ, J. DUPONT, FERNBACH, FREUNDLER, HÉBERT, LAMBLING, LESPIEAU, MARQUIS, F. REVERDIN, TH. SCHNEIDER, SIMON, VALEUR, VÈZES, WAHL, ED. WILLM.

Secrétaire de la rédaction : M. BÉHAL.

Ce numéro contient :

Procès-verbaux et Mémoires..... Tome XXXI, p. 353 à 416

Analyse des Travaux étrangers..... Tome XXXII, p. 433 à 496

Le *Bulletin* paraît en deux parties : **Mémoires — Travaux étrangers**, destinées à être, en fin d'année, classées et reliées séparément. Il est servi gratuitement à tous les membres de la Société.

Les personnes étrangères à la Société peuvent s'abonner aux prix suivants

UN AN : Paris, 30 fr. — Départements, 32 fr. — Union postale, 33 fr.

Périodicité bi-mensuelle (5 et 20 de chaque mois).

Les abonnements peuvent être pris aux bureaux de la Société, 8, rue Favart.

PARIS

MASSON ET Cie, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, Boulevard Saint-Germain (6e)

1904

Les réunions de la Société chimique ont lieu les deuxième et quatrième vendredis de chaque mois, excepté pendant les mois d'août, septembre et octobre.

Ce numéro contient les Titres et les Tables des auteurs et des matières des tomes XXIX et XXX de l'année 1903.

GRANDS PRIX
PARIS 1889 & 1900

DE LAIRE & C

92, Rue Saint-Charles, PARIS

PRODUITS DE CHIMIE ORGANIQUE

USINES

92, Rue Saint-Charles et Quai des Moulineaux, 4

(PARIS) — (ISSY)

INSTRUMENTS DE PRÉCISION EN VER

CONSTRUCTEUR
G. BERLEMONT, 11, rue Cujas — Paris.

Chargé des Cours du Travail du Verre à l'École de Physique et de Chimie et à la Faculté des Sciences de Paris.

TECHNIQUE DE LABORATOIRES SCIENTIFIQUES ET INDUSTR

SOMMAIRE DU N° 7

Pages.

Extrait des procès-verbaux des séances..... 353

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

[illegible] (H.) et G. Chavanne. Nouveau procédé pour le dosage des corps halogènes dans les composés organiques (II). Cas du chlore et du brome..... 396

[illegible] (G.) et M. Desfontaines. Sur quelques dérivés de l'acide α-campholytique racémique et de l'acide α-camphoténique racémique..... 381

[illegible] (André) et Joseph Petit. Sur l'électrolyse par courant alternatif..... 359

[illegible] (Eug.) et Alex. Hébert. Formation des composés terpéniques dans les organes chlorophylliens..... 402

[illegible] (Ch.). Procédé de dosage du bleu de Prusse..... 394

[illegible] (Charles) et Eligio Dotta. Sur un nouvel hydrocarbure aromatique : le « phényl-triphénylméthane »..... 373

[illegible] (A.). Sur de nouvelles synthèses effectuées au moyen de molécules renfermant le groupe méthylène associé à un ou deux radicaux négatifs. (I) Action de l'épichlorhydrine et de l'épibromhydrine sur les éthers benzoylacétiques sodés et sur le camphre cyanosodé. 367

[illegible] (Léon). De l'action du brome sur la strychnine..... 386

[illegible] (A.). Y a-t-il de la glycérine libre dans le sang normal..... 409

ANALYSE DES TRAVAUX ÉTRANGERS.

Chimie générale.

[illegible] (R. C. C.). Le spectre du néon, du krypton et du xénon..... 437

[illegible] (F. K.) et J. B. Berkeerale. Solubilité du sulfate de calcium dans les solutions [illegible] d'acide sulfurique..... 434

[illegible] (F. K.) et A. Seidell. Solubilité du carbonate de magnésium dans les solutions [illegible] de certains électrolytes..... 436

[illegible] (K. A.) et V. Wolfel. Le plomb radio-actif considéré comme matière active primaire. 437

[illegible] (O.) et E. Nilsen. Nouvelle méthode de détermination des points de solidification [illegible] électrolytes fondus..... 437

[illegible] (A. W.). Histoire du problème de l'eau (théorie de la catalyse de Fulhame)..... 433

[illegible] (Edgar Philip). L'influence de petites quantités d'eau sur les réactions chimiques [illegible]..... 438

Chimie minérale.

[illegible] (A. W.). Notes sur la composition de plusieurs anciennes scories..... 444

[illegible] (R.). Sur l'hyposulfite d'argent. Rectification..... 440

[illegible] (R.) et H. Ehrensperger. Sur l'acide tétrathiocyanato-diamine-diaquochromique..... 441

[illegible]. Une méthode d'extraction du cuivre de ses minerais sulfurés..... 443

[illegible] (K.). Sur la formation de l'ozone..... 438

[illegible] (A. B.). La cendre volcanique de la montagne Pelée..... 444

[illegible] H.). Sur les sels doubles alcalins..... 440

[illegible] et L. Vasino. Sur le chlorure de bismuth-pyridine..... 442

[illegible] (J. E.) et E. S. Hetton. Note préliminaire sur les réactions du four électrique sous [illegible] pressions gazeuses..... 444

[illegible] et E. Geisel. Essais de préparation du fluorure d'azote..... 439

[illegible] C.). Sur l'oxyde de nickel hydraté..... 442

[illegible] (A.). Action de l'ammoniac liquide sur le phosphore..... 440

[illegible] (E. F.) et G. Bartlisgck. Combinaison des séléniates avec les iodates, les phosphates et les arséniates..... 441

[illegible] (L.). Sur l'oxydabilité du platine..... 443

Chimie organique.

[illegible] (A.). Contribution à l'étude des relations d'isomérie entre les acides oléique, élaïdique, erucique et brassidique..... 445

[illegible] (H.). Scission des phénylhydrazones (II)..... 453

[illegible] (W.) et A. Bavink. Sur l'addition des mercaptans aux nitriles..... 455

GRANDS PRIX
PARIS 1889 & 1900

DE LAIRE & C

92, Rue Saint-Charles, PARIS

PRODUITS DE CHIMIE ORGANIQUE

USINES

92, Rue Saint-Charles et Quai des Moulineaux, 47

(PARIS) — (ISSY)

INSTRUMENTS DE PRÉCISION EN VERI

CONSTRUCTEUR
G. BERLEMONT, 11, rue Cujas — Paris.

Chargé des Cours du Travail du Verre à l'École de Physique et de Chimie et à la Faculté des Sciences de Paris.

INSTALLATION TECHNIQUE DE LABORATOIRES SCIENTIFIQUES ET INDUSTRIE

SOMMAIRE DU N° 7

Pages.

Extraits des procès-verbaux des séances 353

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

[illegible] (H.) et G. Chavanne. Nouveau procédé pour le dosage des corps halogènes dans les composés organiques (II). Cas du chlore et du brome 396

[illegible] (G.) et M. Desfontaines. Sur quelques dérivés de l'acide α-campholytique racémique et de l'acide α-campholénique racémique 381

[illegible] (André) et Joseph Petit. Sur l'électrolyse par courant alternatif 359

[illegible] (Eug.) et Alex. Hébert. Formation des composés terpéniques dans les organes chlorophylliens 402

[illegible] (Ch.). Procédé de dosage du bleu de Prusse 391

[illegible] (Charles) et Eligio Dotta. Sur un nouvel hydrocarbure aromatique : le « phényl-[illegible]méthane » 373

[illegible] (A.). Sur de nouvelles synthèses effectuées au moyen de molécules renfermant le groupe méthylène associé à un ou deux radicaux négatifs. (I) Action de l'épichlorhydrine et de l'épibromhydrine sur les éthers benzoylacétiques sodés et sur le camphre cyanosodé. 367

[illegible] (Léon). De l'action du brome sur la strychnine 386

[illegible] (A.). Y a-t-il de la glycérine libre dans le sang normal 409

ANALYSE DES TRAVAUX ÉTRANGERS.

Chimie générale.

[illegible] (R. C. C.). Le spectre du néon, du krypton et du xénon 437

[illegible] (F. K.) et J. B. Breazeale. Solubilité du sulfate de calcium dans les solutions [illegible] d'acide sulfurique 434

[illegible] (F. K.) et A. Seidell. Solubilité du carbonate de magnésium dans les solutions [illegible] de certains électrolytes 436

[illegible] (R. A.) et V. Woelfl. Le plomb radio-actif considéré comme matière active primaire. 437

[illegible] (O.) et E. Nilsen. Nouvelle méthode de détermination des points de solidification des électrolytes fondus 437

[illegible] (J. W.). Histoire du problème de l'eau (théorie de la catalyse de Fulhame) 433

[illegible] (Edgar Philip). L'influence de petites quantités d'eau sur les réactions chimiques [illegible] 438

Chimie minérale.

[illegible] (A. W.). Notes sur la composition de plusieurs anciennes scories 444

[illegible] (R.). Sur l'hypoazotite d'argent. Rectification 440

[illegible] (R.) et H. Ehrensperger. Sur l'acide tétrathiocyanato-diamine-diaquochromique 441

[illegible]. Une méthode d'extraction du cuivre de ses minerais sulfurés 443

[illegible] (E.). Sur la formation de l'ozone 438

[illegible] (A. B.). La cendre volcanique de la montagne Pelée 444

[illegible] (H.). Sur les sels doubles alcalins 440

[illegible] (O.) et L. Vanino. Sur le chlorure de bismuth-pyridine 442

[illegible] (J. E.) et R. S. Hutton. Note préliminaire sur les réactions du four électrique sous de [illegible] pressions gazeuses 444

[illegible] (O.) et E. Geisel. Essais de préparation du fluorure d'azote 439

[illegible] (G.). Sur l'oxyde de nickel hydraté 442

[illegible] (A.). Action de l'ammoniac liquide sur le phosphore 440

[illegible] (R. F.) et G. Bartlingck. Combinaison des séléniates avec les iodates, les phosphates et les arséniates 441

[illegible] (L.). Sur l'oxydabilité du platine 443

Chimie organique.

[illegible] (A.). Contribution à l'étude des relations d'isomérie entre les acides oléique, élaïdique, érucique et brassidique 445

[illegible] (O.). Scission des phénylhydrazones (II) 453

[illegible] (W.) et A. Bruning. Sur l'addition des mercaptans aux nitriles 455

GRANDS PRIX
PARIS 1889 & 1900

DE LAIRE & C[illegible]

92, Rue Saint-Charles, PARIS

PRODUITS DE CHIMIE ORGANIQUE

USINES

92, Rue Saint-Charles et Quai des Moulineaux, 47

(PARIS) — (ISSY)

INSTRUMENTS DE PRÉCISION EN VERRE

G. BERLEMONT, CONSTRUCTEUR 11, rue Cujas — Paris.

Chargé des Cours du Travail du Verre à l'École de Physique et de Chimie et à la Faculté des Sciences de Paris.

INSTALLATION TECHNIQUE DE LABORATOIRES SCIENTIFIQUES ET INDUSTRIELS

SOMMAIRE DU N° 7

Pages.

Extraits des procès-verbaux des séances..... 353

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

[illegible] (H.) et G. CHAVANNE. Nouveau procédé pour le dosage des corps halogènes dans les composés organiques (II). Cas du chlore et du brome..... 396

[illegible] (G.) et M. DESFONTAINES. Sur quelques dérivés de l'acide α-campholytique racémique et de l'acide α-campholénique racémique..... 381

[illegible] (André) et Joseph PETIT. Sur l'électrolyse par courant alternatif..... 359

[illegible] (Eug.) et Alex. HÉBERT. Formation des composés terpéniques dans les organes chlorophylliens..... 402

[illegible] (Ch.). Procédé de dosage du bleu de Prusse..... 391

[illegible] (Charles) et Eligio DOTTA. Sur un nouvel hydrocarbure aromatique : le « phénylmethylméthane »..... 373

[illegible] (A.). Sur de nouvelles synthèses effectuées au moyen de molécules renfermant le groupe méthylène associé à un ou deux radicaux négatifs. (I) Action de l'épichlorhydrine et de l'épibromhydrine sur les éthers benzoylacétiques sodés et sur le camphre cyanosodé. 367

[illegible] (Léon). De l'action du brome sur la strychnine..... 386

[illegible] (A.). Y a-t-il de la glycérine libre dans le sang normal..... 409

ANALYSE DES TRAVAUX ÉTRANGERS.

Chimie générale.

[illegible] (C. C. C.). Le spectre du néon, du krypton et du xénon..... 437

[illegible] (T. K.) et J. B. BREAZEALE. Solubilité du sulfate de calcium dans les solutions [illegible] d'acide sulfurique..... 434

[illegible] (F. K.) et A. SEIDELL. Solubilité du carbonate de magnésium dans les solutions [illegible] de certains électrolytes..... 436

[illegible] (K. A.) et V. WOELFL. Le plomb radio-actif considéré comme matière active primaire. 437

[illegible] (O.) et E. NILSEN. Nouvelle méthode de détermination des points de solidification [illegible] fondus..... 437

[illegible] (J. W.). Histoire du problème de l'eau (théorie de la catalyse de Fulhame)..... 433

[illegible] (Edgar Philip). L'influence de petites quantités d'eau sur les réactions chimiques [illegible]..... 438

Chimie minérale.

[illegible] (A. W.). Notes sur la composition de plusieurs anciennes scories..... 444

[illegible] (E.). Sur l'hypoazotite d'argent. Rectification..... 440

[illegible] (K.) et H. EHRENSPERGER. Sur l'acide tétrathiocyanato-diamine-diaquochromique..... 441

[illegible]. Une méthode d'extraction du cuivre de ses minerais sulfurés..... 443

[illegible] (R.). Sur la formation de l'ozone..... 438

[illegible] (A. B.). La cendre volcanique de la montagne Pelée..... 444

[illegible] (H.). Sur les sels doubles alcalins..... 440

[illegible] (M.) et L. VANINO. Sur le chlorure de bismuth-pyridine..... 442

[illegible] (J. E.) et R. S. HUTTON. Note préliminaire sur les réactions du four électrique sous [illegible] pressions gazeuses..... 444

[illegible] (O.) et E. GEISEL. Essais de préparation du fluorure d'azote..... 439

[illegible] (G.). Sur l'oxyde de nickel hydraté..... 442

[illegible] (A.). Action de l'ammoniac liquide sur le phosphore..... 440

[illegible] (E. F.) et G. BARTTLINGER. Combinaison des séléniates avec les iodates, les phos[illegible] et les arséniates..... 441

[illegible] (L.). Sur l'oxydabilité du platine..... 443

Chimie organique.

[illegible] (A.). Contribution à l'étude des relations d'isomérie entre les acides oléique, élaïdique, [illegible] et brassidique..... 445

[illegible] (D.). Scission des phénylhydrazones (II)..... 453

[illegible] (W.) et A. BRUNING. Sur l'addition des mercaptans aux nitriles..... 455

SUITE DU SOMMAIRE

Pages

BARROWCLIFF (Marmaduke) et Frédéric Stanley KIPPING. Essais pour préparer des sels isomériques quaternaires.....

BLANKSMA (J. J.). Sur la transposition intramoléculaire chez les halogène-acétanilides et sa vitesse (II).....

BOYD (D. R.). Action du trichlorure de phosphore sur les éthers aromatiques du glycérol (2e partie).....

BUSCH (M.). Sur les composés hétérobicycliques des séries thiobiazolique et triazolique.....

DITTRICH (M.). Oxydation des substances organiques au moyen des persulfates en solution acide.....

ELBS (K.) et W. KIRSCH. Sur le m.-azophénol.....

FISCHER (Otto). Sur l'oxydation de la rosindone et de la naphtophénazine au moyen de l'acide chromique.....

FISCHER (O.) et W. HESS. Sur les benzimidazols.....

GOMBERG (M.). Sur l'existence possible d'une classe de composés analogues au triphénylméthyle (communication préliminaire).....

GOMBERG (M.) et G. T. DAVIS. Sur l'acétate de triphénylméthyle.....

HELLER (G.). Sur les dithiocarbamates des bases secondaires aromatiques.....

HENRY (L.). Observations au sujet de l'action des alcools sur les éthers composés.....

HENRY (L.). Observations au sujet de la volatilité dans les composés carbonés dans ses rapports avec les poids et les formules moléculaires.....

HERZIG (J.) et J. POLLAK. Sur la brésiline et l'hématoxyline.....

HUMAN (A.) et H. WEIL. Sur la m.-azoxybenzaldéhyde et combinaisons analogues.....

HUNTER (Albert Edward) et Frédéric Stanley KIPPING. Plusieurs sels des *d*- et *l*- α-phényléthylamines.....

KAUFFMANN (Hugo). Contribution à l'étude des substitutions dans les composés organiques.....

KLUT (H.). Sur l'o.-dianisylthiodicyanodiamine et quelques-uns de ses dérivés.....

KNIPSCHEER (H. M.). Rectification.....

MASSON ET Cie, ÉDITEURS, 120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN, PARIS (6e)

TRAITÉ DE CHIMIE MINÉRALE

PUBLIÉ SOUS LA DIRECTION DE

Henri MOISSAN

Membre de l'Institut

AVEC LA COLLABORATION DE MM.

ALOY, ANDRÉ, ASCOLI, AUGER, BROCHET, CHABRIÉ, CHARPY, A. COLSON, COPAUX, DEFACQZ, DE FORCRAND, ENGEL, ÉTARD, FONZES-DIACON, H. GAUTIER, GIRAN, HÉBERT, LEBEAU, LE CHATELIER, G. LEMOINE, LEMOULT, LINDET, MASSOL, METZNER, MONIOTTE, PÉCHARD, SABATIER, THOMAS, URBAIN, VERNEUIL, VIGOUROUX, VOGT

Secrétaire de la Rédaction : **Marcel GUICHARD**

5 volumes grand in-8° avec figures. . . . . *En souscription :* **125** fr.

Pour la rapidité de la publication, *chaque volume sera divisé en deux fascicules*, qui paraîtront successivement. — Les souscripteurs paieront en retirant chaque fascicule le prix marqué, mais le dernier fascicule leur sera fourni gratuitement ou à un prix tel qu'ils n'aient en aucun cas payé plus de 125 francs pour le total de l'ouvrage.

Les fascicules seront vendus séparément à des prix différents et fixés selon leur importance.

Le fascicule I de chaque volume sera vendu séparément *jusqu'à la publication du fascicule II.* A ce moment les deux fascicules seront réunis et *seul le volume complet* sera mis en vente. — Néanmoins le fascicule II de chaque volume continuera à être vendu séparément pour permettre aux acheteurs du fascicule I de compléter leur volume.

VIENNENT DE PARAITRE { TOME I. — **Métalloïdes**, fascicule I . . . . . **18** fr.
TOME III. — **Métaux**, fascicule I. . . . . **22** fr.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 11 MARS 1904.

Présidence de M. HALLER, *président.*

Le procès-verbal est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres résidents :

M. BERTHAUD (J.), ingénieur chimiste, 118, rue d'Alésia;
M. GAY, 10, rue Jean-de-Beauvais.

Sont nommés membres non résidents :

M. SANÉ, pharmacien de 1re classe, à Ancenis;
M. AYMÉ (Albert), licencié ès sciences, 86, rue de la Concorde, à Toulouse;
M. FAUCON, chef des travaux à l'Ecole de pharmacie.

Sont proposés pour être membres non résidents :

M. LAFFITTE, industriel à Dax, présenté par MM. SABATIER et JOB;
M. ROUX (Eugène), assistant au Muséum d'histoire naturelle, présenté par MM. MAQUENNÉ et HALLER;
M. DELATRE, pharmacien, à Arras, présenté par MM. HALLER et BÉHAL.

M. BOUVEAULT a déposé un pli cacheté à la date du 7 mars.

MM. André BROCHET et Joseph PETIT ont déposé un pli cacheté à la date du 9 mars.

M. KOHN-ABREST a déposé un pli cacheté à la date du 11 mars.

La Société a reçu pour la bibliothèque :

La quinone et ses dérivés, volume *de Scientia*, par M. Monneyrat;
La *Revue de métallurgie* (mémoires);

La *Revue générale de chimie pure et appliquée*, de Jaubert;
Les *Annales de la brasserie et de la distillerie*, de Fernbach;
Le *Bulletin mensuel de l'Association des docteurs en pharmacie.*

M. Haller fait part de la mort de M. Aubin, il prononce les paroles suivantes :

« J'ai le très vif regret de vous faire part de la mort prématurée de M. Aubin, directeur du laboratoire des agriculteurs de France, à Paris.

« Ancien préparateur de Boussingault, puis collaborateur de M. Muntz avec lequel il a publié une série de mémoires devenus classiques sur la chimie atmosphérique et la chimie agricole. M. Aubin s'est surtout attaché à perfectionner les méthodes de dosages employés dans la technique des laboratoires et des stations agronomiques. Sa haute compétence en matière d'analyse lui a valu d'être chargé de la création du laboratoire de la Société des agriculteurs de France dont il fut le directeur apprécié jusqu'à sa mort. La Société chimique perd en lui un de ses membres les plus anciens et les plus fidèles. »

M. le Président annonce à la Société la mort de l'un de ses membres, M. Chauvet, pharmacien de 1re classe, à Saint-Calais.

M. Blaise a demandé l'ouverture d'un pli cacheté déposé le 24 avril 1902, en voici la teneur :

« *Sur une nouvelle méthode de préparation des aldéhydes.* — Cette méthode est basée sur la décomposition spontanée des α-oxyacides sous l'influence de la chaleur. A partir d'un acide $C^nH^{2n}O^2$, elle permet d'obtenir l'aldéhyde en C^{n-1}. Je prendrai comme exemple l'acide pélargonique.

« Cet acide, bromé suivant la méthode Hell, Volhard, Zelinsky, fournit l'acide α-bromé correspondant qui, traité par la potasse donne l'acide *α-oxypélargonique*. Celui-ci cristallise par refroidissement de la solution chloroformique en lamelles fusibles à 73°. Son *anilide* fond à 69-70° et son *éther éthylique* à 25°.

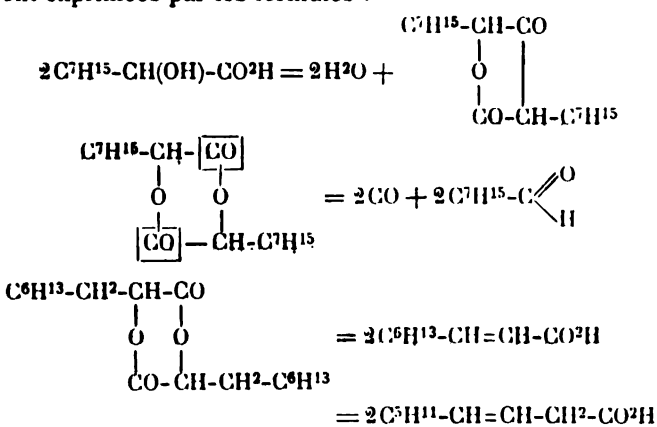
« L'acide α-oxypélargonique chauffé lentement à feu nu dans un ballon à tubulure latérale perd de l'eau. Si lorsque l'élimination d'eau est terminée on distille dans un excellent vide, les premières portions distillées se prennent en une masse cristalline qui constitue la *lactone* oxypélargonique: ce corps fond à 79°. — Si, au lieu de distiller dans le vide, on continue la distillation à la pression

ordinaire, on constate un abondant dégagement de CO. La distillation doit être conduite de façon qu'il distille une goutte de produit toutes les 2 secondes.

« Finalement, il ne reste sensiblement rien dans l'appareil distillatoire. Le produit distillé renferme un produit neutre et des produits acides.

« Le produit neutre qu'on sépare le mieux par rectification dans le vide est l'*aldéhyde octylique*, bouillant à 81° sous 82 mm. Elle est pure dès la première rectification et la quantité obtenue représente 57,5 0/0 du rendement théorique. — Son *oxime* fond à 58°, sa *semi-carbazone* à 97° et son *acétal* diéthylique bout à 221-223°.

« Le produit acide est constitué par un mélange d'acides non saturés : les acides αβ et βγ *nonyléniques*. Les réactions précédentes sont exprimées par les formules :



$$2C^7H^{15}\text{-}CH(OH)\text{-}CO^2H = 2H^2O + \begin{array}{l} C^7H^{15}\text{-}CH\text{-}CO \\ \quad\;\; | \quad\;\; | \\ \quad\;\; O \quad\;\; | \\ \quad\;\; | \quad\;\; | \\ \quad CO\text{-}CH\text{-}C^7H^{15} \end{array}$$

$$\begin{array}{l} C^7H^{15}\text{-}CH\text{-}\boxed{CO} \\ \quad\;\; | \quad\;\; | \\ \quad\;\; O \quad\;\; O \\ \quad\;\; | \quad\;\; | \\ \quad \boxed{CO}\text{-}CH\text{-}C^7H^{15} \end{array} = 2CO + 2C^7H^{15}\text{-}C\begin{cases} O \\ H \end{cases}$$

$$\begin{array}{l} C^6H^{13}\text{-}CH^2\text{-}CH\text{-}CO \\ \quad\;\; | \quad\;\; | \\ \quad\;\; O \quad\;\; O \\ \quad\;\; | \quad\;\; | \\ \quad CO\text{-}CH\text{-}CH^2\text{-}C^6H^{13} \end{array} = 2C^6H^{13}\text{-}CH{=}CH\text{-}CO^2H$$

$$= 2C^5H^{11}\text{-}CH{=}CH\text{-}CH^2\text{-}CO^2H$$

« Cette réaction est très générale. Elle a été appliquée aux acides α-oxycaproïque et α-oxylaurique. — Le premier donne l'aldéhyde *valérique normale*, bouillant à 102°, dont l'*oxime* fond à 50° et l'acide *naphtocinchoninique* à 254°. On obtient en même temps les acides αβ et βγ-*hexénoïques*. Enfin, l'acide oxylaurique, fusible à 75°, donne l'*undécanal* bouillant à 116-117° sous 18 mm. ; son *oxime* fond à 73° et la *semi-carbazone* à 96°. Cette aldéhyde donne un polymère fondant à 47°.

« Le procédé précédent permet donc de préparer une aldéhyde en C^n à partir de l'acide en C^{n+1} et constitue d'autre part une méthode de dégradation. »

M. Moissan offre à la Société les tomes I et III du *Traité de chimie minérale* publié sous sa direction chez M. Masson et Cie.

M. Nicolardot indique quelques modifications aux méthodes de dosage du vanadium dans les minerais et les alliages renfermant du vanadium. Il complète et rectifie sur certains points le procédé, publié déjà par lui, pour doser le vanadium dans les fers et dans les aciers, et insiste sur les avantages du titrage au permanganate de potasse des composés du vanadium ramenés par l'alcool ou le sulfite de soude à l'état d'acide hypovanadique. La séparation du chrome et du vanadium, très laborieuse par les méthodes ordinaires, s'obtient assez facilement, soit par l'hydrate ferrique condensé que l'on traite ensuite par l'ammoniaque, soit par fusion du mélange renfermant le chrome et le vanadium avec le chlorate de potasse et formation d'acide chlorochromique par addition d'acide sulfurique concentré renfermant un peu d'anhydride.

M. Matignon expose ses recherches sur la prévision des réactions.

MM. A. Brochet et J. Petit exposent quelques recherches sur l'emploi du courant alternatif en électrolyse. La dissolution de certains métaux (cuivre, zinc, nickel) dans le cyanure de potassium se fait avec de très bons rendements. D'une façon générale les oxydants sont réduits et les réducteurs oxydés; on arrive à un état d'équilibre variable suivant les conditions de l'expérience. Le plomb se dissout aisément dans les acides, notamment l'acide sulfurique. Enfin le fer qui n'est soluble dans le cyanure de potassium que d'une façon insignifiante avec ou sans l'action du courant continu donne avec le courant alternatif du ferrocyanure avec un rendement élevé.

M. Maquenne expose les résultats des recherches qu'il a poursuivies, en collaboration avec M. L. Philippe, en vue d'établir la véritable formule et la constitution de la ricinine. D'après ces auteurs l'acide ricinique se dédouble en acide carbonique, ammoniaque et méthoxypyridone, d'où il résulte que la ricinine est probablement un iminopicoline-carbonate de méthyle, de formule $C^8H^8N^2O^2$.

MM. Maquenne et Goodwin ont reconnu que le carbanile réagit sur tous les sucres, réducteurs ou non, pour donner des phényluréthanes saturées; la réaction a été étendue à l'isocyanate d'éthyle, qui donne avec la mannite une hexaéthyluréthane toute semblable au composé phénylé.

M. Maquenne, à propos d'une communication de MM. Müther et Tollens, publiée récemment aux *Berichte*, rappelle que le bloc

métallique dont il se sert pour déterminer les points de fusion a surtout pour objet de faire connaître la température de fusion instantanée des corps qui s'altèrent sous l'action de la chaleur et il expose en détail la marche qu'il convient de suivre pour y parvenir.

M. Trillat a envoyé deux notes : l'une, *sur l'influence activante de l'albumine dans l'oxydation par le manganèse;* l'autre, *propriétés de solutions colloïdales organométalliques à base de manganèse.*

M. Cari-Mantrand a envoyé une note *sur un nouveau procédé d'interversion du sucre de canne, emploi du sucre interverti comme succédané du moût de raisin.*

M. Guilleman a envoyé une note *sur l'éthylcarbylamine dibromée.*

MM. Charabot et Rocherolles ont envoyé une note intitulée : *Recherches expérimentales sur la distillation.*

MM. Seyewetz et Gibello ont envoyé une note intitulée : *Synthèses de sucres à partir du trioxyméthylène et du sulfite de soude.*

MM. J. Ville et Derrien ont envoyé une note intitulée : *Sur le dosage des chlorures dans l'urine.*

M. Schneider a envoyé une note intitulée : *Etude de nomenclature.*

M. Pozzi-Escot a envoyé deux notes intitulées : l'une, *Recherches sur les propriétés chlorurantes d'un mélange de gaz acide chlorhydrique et d'hydrogène;* l'autre, *Etude d'un produit d'addition nouveau du méthyl-p.-amidophénol et du triphénol-1.2.3-métagallol; application au développement de l'image latente en photographie.*

Société chimique de Paris. — Section de Toulouse.

SÉANCE DU 26 FÉVRIER 1904.

Présidence de M. Job.

MM. Paul Sabatier et Alph. Mailhe ont essayé d'appliquer aux dérivés halogénés de la série grasse la méthode de réduction par

le système nickel-hydrogène au-dessous de 300°, qui leur a réussi pour ceux de la série aromatique. Contrairement aux prévisions, il n'y a, *dans aucun cas*, remplacement de l'halogène par de l'hydrogène : l'halogène est enlevé sous forme d'hydracide, avec production d'un corps incomplet ou destruction complète. Ainsi à partir des éthers chlorhydriques, bromhydriques, iodhydriques primaires, on obtient le carbure éthylénique correspondant; la combinaison partielle de ce dernier avec l'hydracide formé peut produire un dérivé halogéné secondaire ou tertiaire.

Les dérivés polyhalogénés sur des atomes de carbone différents donnent lieu à de l'hydracide avec décomposition totale de la molécule. Ceux qui portent les halogènes sur un même atome de carbone peuvent ne perdre qu'une molécule d'hydracide, et fournir un dérivé halogéné éthylénique.

Les dérivés du méthane occupent une place à part. Les chlorures CH^3Cl, CH^2Cl^2, $CHCl^3$ donnent seulement de l'acide chlorhydrique et du charbon. Le chlorure CCl^4 fournit le chlorure C^2Cl^6, qui donne lui-même C^2Cl^4, ce dernier étant finalement détruit en hydracide et charbon.

Les auteurs ont constaté que divers chlorures métalliques anhydres (nickel, aluminium, zinc, etc., peuvent réaliser catalytiquement au-dessous de 350° le dédoublement des chlorures forméniques primaires en hydracide et carbure éthylénique; la cause du phénomène réside visiblement dans la formation d'un composé organométallique instable, dans des conditions dont ils poursuivent l'étude.

MM. Paul Sabatier et Alph. Mailhe, poursuivant la synthèse d'alcools tertiaires issus de la cyclohexanone par la méthode de Grignard, ont préparé quatre nouveaux alcools, l'isoamylcyclohexanol 1.1, le phénylcyclohexanol 1.1, le benzylcyclohexanol 1.1, le cyclohexylcyclohexanol 1.1; ces trois derniers, comme d'ailleurs l'éthylcyclohexanol 1.1 ont été obtenus très bien cristallisés, fondant respectivement à 60, 32, 47, 29°.

MM. Paul Sabatier et J. B. Senderens ont appliqué leur méthode générale d'hydrogénation par le nickel à la diméthylaniline : l'opération conduite au-dessous de 180°, fournit un produit unique, la cyclohexyldiméthylamine $N=(CH^3)^2.C^6H^{11}$, qui bout vers 165° : c'est un alcali énergique, d'odeur pénétrante, qui bleuit le tournesol.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 64. — Sur l'électrolyse par courant alternatif; par MM. André BROCHET et Joseph PETIT.

Historique. — Il est généralement admis que l'électrolyse ne peut avoir lieu que sous l'influence du courant continu. Il semble évident *a priori* que si l'on emploie du courant alternatif la réaction produite à l'une des électrodes pendant une demi-période est détruite pendant la demi-période suivante. Il n'en est pas toujours ainsi et un grand nombre de recherches ont été faites sur ce sujet.

Parmi les auteurs qui se sont occupés de la question citons : de la Rive, S.W. Thomson, Kohlrausch, Mengarini, Favero, Malagoli, Maneuvrier et Chappuis, Ayrton et Perry, Kennelly, Drechsel, Gerdès, Erdman, Margules, Ruer, Richards et Roepper, Le Blanc et Schick, Hambuechen, Lowrie Hall, Lynd, Perrine, etc.

Leurs études ont été limitées, le plus souvent, aux voltamètres à gaz ou à cuivre et n'ont pas donné de résultats bien encourageants.

Dispositif employé. — La plupart de ces recherches ont été faites avec de petites machines de laboratoire ou avec des commutateurs donnant non pas du courant alternatif, mais une série de courants continus alternativement positifs et négatifs.

En vue d'applications industrielles possibles, nous avons utilisé un courant bien déterminé, celui du « Secteur électrique de la Rive Gauche » qui est à la fréquence de 42 périodes par seconde. Pour nous placer dans de bonnes conditions nous avons employé une bobine de réactance nous permettant d'utiliser un multiple quelconque de 7 volts, pour une intensité maxima de 20 ampères.

Détermination des rendements. — Nous nous sommes servis, pour la mesure des intensités, d'ampèremètres thermiques qui donnent comme on le sait l'*intensité efficace*, alors que ce qui nous intéresse, est l'*intensite moyenne*.

Le rapport de ces deux valeurs est donné par la relation (*a*)

$$(a) \qquad I\,(\text{moy.}) = \frac{2\sqrt{2}}{\pi} I\,(\text{eff.}) = 0.9\,I\,(\text{eff.}).$$

Nous avons supposé à titre de première approximation que ce rapport existait encore si un électrolyseur était placé dans le circuit

et d'autre part nous admettons que la loi de Faraday est applicable au courant alternatif (1).

Electrolyse des cyanures.

Dans un travail intéressant déjà signalé, Le Blanc et Schick (2), en faisant varier la fréquence de 1/2 à 20.000 périodes par minute (1 à 40.000 alternativités) ont établi que, sous l'influence d'une série de courants continus alternativement positifs et négatifs, obtenus au moyen d'un commutateur rotatif, le cuivre se dissolvait dans le cyanure de potassium avec un rendement qui, quantitatif au début, tendait vers zéro.

Nous avons comparé l'effet du courant sinusoïdal au courant produit par Le Blanc et Schick en nous plaçant dans des conditions analogues.

Nos essais ont été faits dans des vases à section carrée contenant de 100 à 500 cc. placés dans un courant d'eau froide. Des tubes en W, dans lesquels circulait de l'eau, étaient placés dans le récipient; nous avions ainsi une bonne réfrigération. Pour les essais à chaud, nous utilisions un godet de teinture de 500 cc. chauffé au bain-marie.

Nos résultats sont indiqués comme il est dit ci-dessus. Nous avons indiqué quelques uns des chiffres obtenus par interpolation sur les courbes de Le Blanc et Schick, leurs expériences n'ayant pas été faites à la fréquence 2.500 par minute.

On voit de prime abord que tous nos rendements sont plus faibles.

Electrodes en cuivre. — De tous les métaux étudiés jusqu'à présent, le cuivre est celui qui donne les résultats les plus nets. Les essais faits à différentes concentrations et densités de courant sont résumés dans le tableau I.

Le Blanc et Schick (par interpolation) avaient trouvé les résultats suivants :

	Densité de courant.	Rendement p. 100.
KCy 1 Mol. gr. p. Lit.....	4.61	88
—	0.69	60
KCy 1 Mol. gr. p. Lit.....	4.61	80
—	2.29	70

(1) Dans le *Journal de Chimie physique* nous donnerons la bibliographie complète de la question, la description de nos appareils, quelques détails plus complets sur la détermination des rendements ainsi que des généralités sur l'emploi du courant alternatif en électrolyse.

(2) *Zeit. physik. Ch.*, t. 47, p. 213; *Zeit. f. Elektrochemie*, t. 9, p. 636.

TABLEAU I. — *Dissolution du cuivre dans le cyanure de potassium. Influence de la densité de courant.*

CONCENTRATION.	INTENSITÉ.		DENSITÉ de courant.	DURÉE en minutes.	TEMP.	CUIVRE DISS.		RENDEMENT p. 100.
	Eff.	Moy.	A. moy. : dm².			Trouvé.	Théorique.	
	Amp.	Amp.				gr	gr	
4 Mol. gr. p. Lit.....	0,40	0,36	0,77	120	11°	0,71	1,70	42
	1,25	1,12	2,41	60	11	1,80	2,65	68
	2,50	2,25	4,82	60	11	3,81	5,31	72
	13,60	12,25	10,10	30	18	14,22	14,44	98
1 Mol. gr. p. Lit.....	0,40	0,36	0,77	120	11	0,50	1,70	29
	1,25	1,12	2,41	60	9,5	1,47	2,65	56
	3,50	2,25	4,42	30	9,5	1,81	2,65	68

Nous avons cherché quelle était la limite de dissolution du cuivre. Dans deux essais faits avec 500 cc. d'une solution de cyanure à 1 Mol. gr. p. Lit., soit 2 Molécules-grammes employées, nous avons dissous 33 et 34 gr. de cuivre, soit approximativement une demi-molécule gramme ce qui correspond à Cu pour 4 KCy, c'est-à-dire à la réaction :

$$(1) \qquad 2Cu + 8KCy + 2H^2O = Cu^2Cy^2, 6KCy + 2KOH + H^2.$$

Il y a formation de deux molécules de potasse caustique. L'arrêt du dégagement gazeux marque la fin de l'opération.

Le cyanure double étant très soluble, la solution est concentrée autant que possible, refroidie rapidement; le précipité cristallin essoré à la trompe est mis à cristalliser. Les eaux-mères réunies aux liquides ayant servi aux recherches permettent de récupérer le cyanure cuivreux en les versant dans une solution de sulfate de cuivre saturée d'acide sulfureux.

Si l'intensité du courant est relativement faible par rapport à la masse de l'électrolyse, la quantité de cuivre dissous est sensiblement constante, ce n'est que lorsque le cyanure est presque saturé de métal que le rendement baisse brusquement. L'emploi d'une forte concentration de courant ne permet pas de compter sur un rendement constant. Un essai fait avec 500 cc. d'une solution de cyanure à 4 Mol. gr. p. Lit. avec une intensité de 13,6 Amp. eff. pour des électrodes de 8×15 cm. ($D_c = 10$ Amp. moy. par dm²) nous a donné les résultats consignés dans le tableau II.

TABLEAU II. — *Dissolution du cuivre dans le cyanure de potassium. Variation du rendement avec la teneur en cuivre.*

Solution : 4 Mol. gr. p. Lit. Surface des électrodes : $8 \times 15 = 120$ cm².

$I = 13.6$ Amp. (eff.) $= 12.25$ Amp. (moy.). $D_c = 10.1$ Amp. (moy.) par dm².

DURÉE en minutes.	TEMPÉRATURE.	CUIVRE DISSOUS.		RENDEMENT p. 100.	CUIVRE en solution p. 100.
		Trouvé.	Théorique.		
		gr	gr		
30	15°	14,22	14,44	98.4	44.7
30	18	19,98	14,44	70.2	76.1
30	18	6,57	14,44	45.5	98.8
40	18	2,73	19,25	14.2	105.3
20	16	0,30	9.62	3.1	106.2
30	15	0,25	14,44	1.7	107.0
30	13	0,17	14,44	1.2	107.5

On voit d'après ce tableau que la quantité de cuivre entré en solution est légèrement plus forte que celle indiquée par la réaction (1).

Il y a lieu de faire remarquer que les électrodes qui en cours d'opération sont parfaitement brillantes et décapées se recouvrent vers la fin d'une poudre rougeâtre.

Nous avons vu que la dissolution du cuivre s'arrêtait comme l'indique l'équation (1) à la formation du cyanure double Cu^2Cy^2,6KCy. En fabriquant directement ce sel par dissolution de 0,2 Molécule-gramme (soit 36 gr.) de cyanure cuivreux dans 1,2 Molécule-gramme de cyanure de potassium (300 cc. à 4 Mol. gr. p. Lit.) nous avons constaté que le courant était sans action. Avec une densité de courant de 8 Amp. par dm² le dégagement gazeux insignifiant devient rapidement nul.

Le cuivre se dissout spontanément dans le cyanure de potassium d'après l'équation (1). Une lame de 1 dm² placée dans 125 cc. d'une solution 4 Mol. gr. p. Lit. a perdu le 1ᵉʳ jour, 1ᵍʳ,15 et le 12ᵉ jour 0ᵍʳ,20; la solution renfermait alors 94 0/0 du cuivre total.

La dissolution est très fortement activée si la lame est en contact avec une feuille de platine sur laquelle l'hydrogène se dégage abondamment. Une lame de platine de un décimètre carré fut placée entre deux lames de même surface dans 500 cc. d'une solution de cyanure de potassium à 2 Mol. gr. p. Lit. Au bout de 24 heures la perte était de 10ᵍʳ,11, soit 5 gr. par dm². 36 heures après la perte totale était de 15,4 au lieu de 15,9 demandés par l'équation (1).

Si dans tous ces liquides saturés de cuivre on cherche à doser le cyanure de potassium par la méthode de Liebig, on trouve que l'azotate d'argent s'empare de la moitié du cyanure primitif et l'on a alors

2) $Cu^2Cy^2, 6KCy + 2NO^3Ag = Cu^2Cy^2, 2KCy + 2(AgCy, KCy) + 2NO^3K$

Le sel double de cuivre abandonne donc les deux tiers de son cyanure à l'azotate d'argent.

La dissolution du cuivre dans le cyanure devient très énergique si l'on opère à chaud. C'est ainsi que deux tiges de 1 cm. de diamètre, présentant une surface totale de 50 cm^2, ont perdu, à la température de 90-91°, $0^{gr},44$ en une heure, soit $0^{gr},88$ par décimètre carré et par heure (23 gr. par jour).

L'attaque par simple action chimique est donc considérable; aussi dans ces conditions sous l'influence du courant alternatif le rendement sera-t-il élevé.

Ces deux tiges placés dans un godet de porcelaine pouvant être chauffé au bain-marie ont été soumises pendant une heure trente, à l'électrolyse dans une solution à 4 Mol. gr. p. Lit. avec un courant de 0,6 Amp. efficace. (2.2 Amp. moyen par dm^2). Les résultats suivants ont été obtenus :

11-12°	74 %
62-64°	101.5
90-91°	106.3

Dans le dernier exemple la perte par heure était de $2^{gr},02$ alors qu'elle était de 0,44 lorsque le courant n'agissait pas.

Signalons pour terminer que le cuivre amalgamé est rigoureusement sans action. Deux tiges de $0^{cm},5$ de diamètre présentant une surface utile de 10 cm^2 n'avait pas varié de poids après un quart d'heure sous l'influence d'un courant de 5 ampères (efficaces) (28°).

Électrodes en zinc. — Le zinc se comporte comme le cuivre avec cette différence que l'étude de la réaction est rendue plus difficile en raison du peu de solubilité du cyanure double de zinc et de potassium que l'on obtient finalement. Si l'on opère à froid, même lorsqu'une quantité d'électricité très faible a passé dans l'appareil, le sel se dépose sur les électrodes et le dégagement gazeux cesse peu à peu. Si l'intensité du courant est suffisante pour échauffer le voisinage immédiat des électrodes, certains points de celles-ci agissent seulement et la lame se pique fortement.

Les résultats d'essais fait chaque fois avec 500 cc. d'une solution neuve sont réunis dans le tableau III. Le Blanc et Schick avaient trouvé par une solution de KCy 4 Mol. gr. p. Lit. avec une densité de courant de 4.61 un rendement de 90 0/0.

TABLEAU III. — *Dissolution du zinc dans le cyanure de potassium. Étude de la densité de courant.*

Solution : 4 Mol. gr. p. Lit. Surface des électrodes : $10 \times 10 = 100\ cm^2$.

INTENSITÉS.		DENSITÉ de courant	DURÉE en minutes.	TEMPÉRATURE.	ZINC DISSOUS.		RENDEMENT p. 100.
Eff.	Moy.	A. moy. : dm^2.			Trouvé.	Théorique.	
Amp.	Amp.				gr	gr	
0,8	0,72	0,72	90	11°	0,71	1,31	54.6
2,5	2,25	2,25	68	25	1,89	2,88	65.6
5,0	4,5	4,5	30	28	2,54	2,74	93.0
20,0	18,0	12,0	10	28	3,51	3,64	96.5

En opérant vers 30 ou 40° le dépôt se produit au bout d'un temps plus ou moins long suivant la densité de courant employé, aussi pour la bonne préparation du sel faut-il utiliser une densité de courant de 10 à 20 ampères par décimètre carré de façon à maintenir la température vers 50 ou 60°.

Le zinc présente une autre particularité, bien que par cristallisation on obtienne finalement le sel $ZnCy^2.2KCy$ on ne peut dissoudre la quantité de zinc correspondant à la réaction :

$$(3) \qquad Zn + 4KCy + 2H^2O = ZnCy^2, 2KCy + 2KOH + H^2,$$

soit $65^{gr},6$ par litre de solution à 4 Mol. gr. p. Lit. Nous avons trouvé un chiffre variant de la moitié aux deux tiers suivant les conditions de l'essai.

Il reste donc un excès de cyanure de potassium. Cela tient à ce qu'une certaine quantité de zinc en solution limite la réaction. En effet, si l'on fait cristalliser le sel de zinc par concentration et si l'eau-mère étendue d'eau, à son volume primitif, est électrolysée à nouveau, on redissout une certaine quantité de métal. On arrive ainsi d'une façon à peu près constante à dépasser les trois quarts de la quantité théorique.

Comme dans le cas du cuivre, les liquides d'essais ont été saturés de métal, mais ici, après cristallisation, les eaux-mères ont été diluées et électrolysées à nouveau. Le sel de zinc a été purifié comme celui du cuivre.

Le zinc se dissout spontanément dans le cyanure de potassium, mais plus lentement que le cuivre et le cyanure double peu soluble se dépose sur les lames. La dissolution est activée si on constitue une pile avec du platine. En opérant comme dans le cas du cuivre, mais avec du cyanure de potassium plus étendu (2 Mol. gr. p. Lit.). On trouve pour 3 jours une dissolution de 13^{gr},7 de zinc. La réaction (3) demandant 16^{gr},35. On arrive à dissoudre 17^{gr},6 après 11 jours. Il y a lieu de remarquer que la proportion de zinc entré en solution est plus forte que par l'emploi du courant alternatif.

Comme le cuivre amalgamé et dans les mêmes conditions le zinc amalgamé ne donne rigoureusement rien.

Électrodes en nickel. — Le nickel se comporte exactement comme les deux métaux précédents. En cours d'opération les lames bien décapées laissent voir la texture cristalline du métal, lorsque le liquide est presque saturé elles se recouvrent d'un enduit noirâtre. La solution jaune d'or dans le début de l'opération devient brune peu à peu. Les résultats sont réunis dans le tableau IV.

TABLEAU IV. — *Dissolution du nickel dans le cyanure de potassium. Influence de la densité de courant.*

Surface des électrodes : $8 \times 12.5 = 100$ cm^2. Solution à 4 Mol. gr. p. Lit.

INTENSITÉS.		DENSITÉ de courant.	DURÉE en	TEM-	NICKEL DISSOUS.		RENDEMENT
Eff.	Moy.	A. moy. : dm^2.	minutes.	PÉRATURE	Trouvé.	Théorique.	p. 100.
Amp.	Amp.				gr	gr	
0,8	0,72	0,72	180	10°	0,06	2,36	2.5
2,5	2,25	2,25	62	11	0,56	2,55	21.9
5,0	4,5	4,5	60	11	1,83	4,92	37.4
10,0	9,0	9,0	90	14	5,80	14.80	39.3
20,0	18,0	18,0	30	19	4,23	9.85	42.9

Si on compare la courbe de Le Blanc et Schick pour la densité de courant de 0,69 A. par décimètre carré (rendement 25 0/0), on voit que le chiffre obtenu par nous est extrêmement faible ; mais il y a lieu de remarquer que cette courbe descend très rapidement.

L'hydrogène qui se dégage possède une odeur écœurante. La quantité de nickel dissout correspond aux 5/6 de la théorie pour la quantité de cyanure de potassium et la formation du sel double $NiCy^2.2KCy.H^2O$.

Pour l'extraction du sel double, mêmes remarques que dans le cas des métaux précédents.

Électrodes diverses. — Le mercure, le plomb, le cadmium et l'argent employés comme électrodes ne donnent rien ou sensiblement rien; aux densités de courant les plus élevées, 100 à 200 ampères par décimètre carré, le dégagement gazeux est insignifiant. Rappelons que le cuivre et le zinc amalgamés se comportent comme le mercure.

Conclusions. — Dans leur mémoire, Le Blanc et Schick admettent que la dissolution du cuivre dans le cyanure de potassium sous l'influence du courant alternatif est dû à la formation d'un ion complexe qui met le cuivre à l'abri de la précipitation.

Cette théorie nous paraît contestable.

Si le cuivre forme, il est vrai, un ion complexe, celui-ci n'est pas extrêmement stable puisqu'il est détruit par les acides faibles qui précipitent le cyanure cuivreux, d'autre part il ne se comporte nullement comme un ion complexe dans le cas de l'électrolyse, en effet :

Le cuivre est précipité complètement de ses solutions cyanurées, c'est un procédé de dosage (anode insoluble).

Il est précipité du cyanure double de cuivre et de potassium dans le cuivrage du zinc et du fer (anode soluble).

D'autre part le cuivre, comme nous l'avons vu, se dissout dans le cyanure de potassium, lentement à froid, rapidement à chaud. Nous croyons qu'il est plus simple d'admettre que le courant alternatif facilite cette dissolution comme il facilite celle du zinc pur dans l'acide sulfurique.

En effet, deux baguettes de zinc chimiquement pur de $0^{cm},5$ de diamètre et $5^{cm},5$ de longueur ($S = 8\ cm^2$) plongeant dans une solution d'acide sulfurique pur (1,5 Mol. gr. p. Lit.) sont attaquées d'une façon insignifiante ($0^{gr},02$ par heure). Sous l'influence du courant alternatif un vif dégagement d'hydrogène se produit et l'on constate une perte appréciable de zinc ($0^{gr},90$ par heure). Le phénomène, quant à la dissolution tout au moins, paraît donc identique dans les deux cas.

Il est bien entendu que la critique que nous avons faite au sujet des ions complexes s'applique uniquement au cas précité du zinc, du cuivre et du nickel.

La formation d'ions complexes véritables, au point de vue de l'action du courant, est précisément un des procédés permettant de provoquer une réaction irréversible, permettant l'utilisation

facile du courant alternatif; mais cette condition n'est ni nécessaire, ni suffisante et nous verrons prochainement que le courant alternatif se prête à toutes sortes de réactions.

(École de Physique et Chimie Industrielles, laboratoire d'Électrochimie.)

N° 65. — Sur de nouvelles synthèses effectuées au moyen de molécules renfermant le groupe méthylène associé à un ou deux radicaux négatifs. (I) Action de l'épichlorhydrine et de l'épibromhydrine sur les éthers benzoylacétiques sodés et sur le camphre cyanosodé ; par M. A. HALLER.

Le but de ces recherches était de préparer toute une série de nouvelles combinaisons à fonction alcoolique mixte, en faisant agir des molécules renfermant le groupement oxyde d'éthylène sur les dérivés sodés de la forme $CH^2<^{R}_{R'}$ comme les éthers maloniques, cyanacétiques, acétoacétiques, benzoylacétiques, l'acétycétone, etc., ou encore sur les cétones cycliques sodées comme le camphre, la menthone, la cyclohexanone, etc., sodés.

MM. W. Traube et E. Lehmann (1) ayant publié, au cours de ce travail, une étude inspirée par la même idée, et consistant à condenser l'oxyde d'éthylène et l'épichlorydrine avec les éthers malonique et acétoacétique sodés, nous nous sommes bornés, a début de ces recherches, à poursuivre l'action de l'épichlorhydrine et de l'épibromhydrine sur quelques autres molécules, et en particulier sur les dérivés sodés des éthers benzoylacétique, acétonedicarbonique, de l'acétylacétone, du camphre cyané, etc...

Quand on traite à froid 36 gr. de benzoylacétate d'éthyle additionnés de 5 gr. de sodium dans 100 gr. d'alcool absolu, par 17 gr. d'épichlorhydrine, et qu'on abandonne le mélange à lui-même, il se produit une condensation avec dégagement de chaleur, et le liquide se fond peu à peu en une masse blanche et cristalline. La réaction est terminée au bout de 3 ou 4 jours. Ce produit de condensation, sans doute constitué par un dérivé sodé d'un éther complexe n'est pas susceptible d'être isolé à l'état pur pour l'analyse. On le dissout dans l'eau, et on traite la solution par de l'acide chlorhydrique. Il se précipite une huile qui se solidifie peu à peu. Le produit solide est soumis à la cristallisation dans l'alcool. On obtient ainsi de fines aiguilles fondant à 105-106°, peu solubles

(1) *B. ch. G.*, 1899, t. 32, p. 720; 1901, t. 34, p. 1971.

dans l'alcool froid, insolubles dans l'eau, très peu solubles dans l'éther et l'éther de pétrole (1).

L'analyse de ce corps conduit à la formule $C^{12}H^{11}ClO^3$. Trouvé : C, 59.53 et 60.18 ; H, 4.84 et 5.04 ; Cl, 14.68 — théorie pour $C^{12}H^{11}ClO^3$: C, 60.37 ; H, 4.61 ; Cl, 14.88.

La détermination de son poids moléculaire par la cryoscopie dans l'acide acétique cristallisable a donné le chiffre 228, au lieu de 238.5 qu'exige le poids moléculaire calculé.

Dans cette réaction de l'épichlorhydrine sur l'éther benzoylacétique sodé, il se forme, en outre, un dépôt de chlorure de sodium et une huile qui ne cristallise pas. Son mode de formation, sa solubilité dans les alcalis, l'étude de ses propriétés, nous font attribuer à ce composé la formule d'une cétolactone nouvelle, qui prend naissance à la suite des réactions suivantes :

$$(1)\quad CHNa\begin{cases}COC^6H^5\\CO^2C^2H^5\end{cases} + \begin{matrix}CH^2\text{-}CH\text{-}CH^2Cl\\ \diagdown\ \diagup\\ O\end{matrix} = \begin{matrix}C^6H^5\text{-}CO\text{-}CNa\text{-}CO^2C^2H^5\\ |\\ CH^2\text{-}CHOH\text{-}CH^2Cl\end{matrix}$$

$$(2)\quad \begin{matrix}C^6H^5\text{-}CO\text{-}CHNa\text{-}CO^2C^2H^5\\ |\\ CH^2\text{-}CHOH\text{-}CH^2Cl\end{matrix} + H^2O = \begin{matrix}C^6H^5\text{-}CO\text{-}CH\text{-}CO^2Na\\ |\\ CH^2\text{-}CHOH\text{-}CH^2Cl\end{matrix} + C^2H^5OH$$

$$(3)\quad \begin{matrix}C^6H^5\text{-}COCH\text{-}CO^2Na\\ |\\ CH^2\text{-}CHOH\text{-}CH^2Cl\end{matrix} + HCl = \begin{matrix}C^6H^5\text{-}CO\text{-}CH\text{—}CO\\ |\quad\quad >O\\ CH^2\text{-}CH\text{-}CH^2Cl\end{matrix}.$$

Cette formule correspond à celle d'une *2-benzoyl-4-valérolactone-5-chlorée.*

Si cette formule et l'interprétation que nous avons donnée de la réaction sont exactes, on doit pouvoir obtenir le même composé en partant d'un autre éther de l'acide benzoylacétique. L'expérience a justifié ces prévisions, car en traitant le benzoylacétate de *méthyle* sodé par l'épichlorhydrine et soumettant le produit de la réaction à la même série de traitements que celui dérivé de l'éther éthylique, on obtient finalement des aiguilles fondant à 105-106° et qui ont la même composition et les mêmes propriétés que celles décrites précédemment.

Nous avons, enfin, apporté une autre vérification à notre manière de voir, en substituant à l'épichlorhydrine le dérivé bromé correspondant.

(1) Dans une note préliminaire publiée dans ce *Bulletin* (3e série, 1899, t. 21, p. 534), le point de fusion de ce corps est donné par erreur à 85°.

La réaction s'est effectuée de la même façon et a donné lieu à la formation du composé bromé $C^{12}H^{11}BrO^3$, qui cristallise en aiguilles fondant à 92-93°. Ce dérivé prend naissance qu'on parte du benzoylacétate d'éthyle ou de son homologue méthylé. Il constitue la *2-benzoyl-4-valérolactone-5-bromée.*

Analyse. — Trouvé : C, 50.0; H, 3.8; Br, 28.8 — calculé pour $C^{12}H^{11}BrO^3$: C, 50.8; H, 3.8; Br, 28.06.

La *phénylhydrazone de la benzoylchlorovalérolactone*

$$\begin{matrix} C^6H^5\text{-}C & \text{---} & CH\text{---}CO \\ \| & & | \quad >O \\ C^6H^5\text{-}NH\text{-}N & & CH^2\text{-}CH\text{-}CH^2Cl \end{matrix},$$

a été préparée en chauffant 5 gr. de lactone dissous dans l'alcool absolu avec 3 gr. de chlorhydrate de phénylhydrazine et 1gr,70 d'acétate de sodium. On laisse refroidir, on filtre et on évapore. On obtient finalement un produit fondant entre 148-150°.

Analyse. — Trouvé : C, 66,2 ; H, 5.27 ; N, 8.54; Cl, 10.64 — théorie pour $C^{18}H^{17}N^2O^2Cl$: C, 65.75; H, 5.17; N, 8.52; Cl, 10.80.

Des essais tentés pour préparer une oxime ou une semicarbazone n'ont pas abouti. Dans le premier cas on obtient un produit visqueux, difficilement cristallisable et semblant se décomposer peu à peu en donnant une huile possédant l'odeur de l'éther benzoylacétique.

Action de l'alcool bouillant sur le produit de condensation primitif.

Quand on fait bouillir les dérivés sodés, résultant de l'action de l'épichlorhydrine ou de l'épibromhydrine sur l'éther benzoylacétique sodé, avec de l'alcool, il se forme des quantités considérables d'éther benzoïque bouillant à 215° et qu'on sépare par distillation. Le résidu visqueux et résineux, sans doute constitué par de la chlorovalérolactone, ne se prête pas à la mise en évidence de ce dernier composé ou d'un de ses dérivés.

Action de la potasse sur la benzoylchlorovalérolactone.

La potasse étendue et froide dissout la lactone en donnant vraisemblablement le sel de l'oxyacide, mais quoi qu'on fasse, il y a du chlore mis en liberté, la potasse agissant sur le groupement chloré en le saponifiant. Aussi a-t-il été impossible de préparer le sel d'argent de l'oxyacide chloré. Si l'on chauffe le mélange pendant quelques jours et si l'on traite ensuite par de l'acide chlorhydrique, on observe un violent dégagement de CO^2 et il se précipite une huile qu'on traite à l'éther. On entraîne l'excès éthéré à la vapeur d'eau et on recueille de grandes quantités d'acide benzoïque.

Le résidu non volatil est mis à cristalliser dans l'eau bouillante. On obtient de la sorte un produit fondant à 90-91° et se présentant sous la forme de cristaux blancs peu solubles dans l'eau froide, mais solubles dans l'eau bouillante et dans l'alcool.

L'analyse de ce composé a donné les chiffres suivants. Trouvé : C, 68.00; H, 7.2 — calculé pour $C^{11}H^{14}O^3$: C, 68.04 ; H, 7.21.

Il se combine à la semicarbazide pour donner naissance à une carbazone fondant à 153-154°, un peu soluble dans l'eau et soluble dans l'alcool.

L'analyse a fourni les résultats suivants. Trouvé : N, 17.1 et 16.5 — calculé pour la semicarbazone $C^{12}H^{17}N^3O^3$: N, 16.7.

Etant donné son mode de formation, ce corps ne peut avoir que la formule d'un glycol à fonction cétonique

$$C^6H^5\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CHOH\text{-}CH^2OH,$$

c'est-à-dire un *4-benzoyl-1 2-butanediol*, et sa semicarbazone répond alors à

$$\begin{matrix} C^6H^5\text{-}C\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CHOH\text{-}CH^2OH \\ \| \\ N\text{-}NH\text{-}CONH^2 \end{matrix}.$$

Le résidu, insoluble dans l'eau bouillante, dont on a séparé ce glycol cétone, est épuisé par l'éther et enfin traité à plusieurs reprises par l'alcool.

La solution alcoolique abandonne par évaporation un sirop qu'on reprend de nouveau par de l'eau. La liqueur aqueuse, après avoir été lavée à plusieurs reprises avec de l'éther pour enlever des produits résineux est finalement saturée par de l'hydrate de baryte. Il se forme dans ces conditions un sel de baryte de consistance gommeuse qu'il n'a pas été possible d'obtenir dans un état de pureté suffisante pour en faire l'analyse. Ce sel est sans doute du dioxyvalérate de baryum.

L'ensemble des réactions dont il vient d'être question peut se traduire par les équations suivantes :

$$(1)\quad \begin{matrix} C^6H^5\text{-}CO\text{-}CH\text{—}CO \\ \quad\quad | \quad\quad >O \\ CH^2\text{-}CH\text{-}CH^2Cl \end{matrix} + KHO = \begin{matrix} C^6H^5\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}COOK \\ | \\ CH^2\text{-}CHOH\text{-}CH^2Cl \end{matrix}$$

$$(2)\quad \begin{matrix} CH^2\text{-}CHOH\text{-}CH^2Cl \\ | \\ C^6H^5\text{-}CO\text{-}CH\text{-}COOK \end{matrix} + 2KHO$$

$$= C^6H^5\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CHOH\text{-}CH^2OH + CO^3K^2 + KCl$$

$$(3)\quad \begin{matrix} C^6H^5\text{-}CO\text{-}CH\text{-}COOK \\ | \\ CH^2\text{-}CHOH\text{-}CH^2Cl \end{matrix} + 2KHO$$

$$= C^6H^5\text{-}CO^2K + CH^2OH\text{-}CHOH\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}COOK + KCl.$$

Ces différentes équations montrent que dans les conditions où l'on opère, l'acide cétone-alcool chloré, tout en étant transformé en glycolcétone, subit et le dédoublément acide, et le dédoublement cétonique, comme le font tous les acides β-cétoniques qui sont à notre connaissance.

La présence du cétoneglycol et de l'acide carbonique d'une part, celle de l'acide benzoïque et d'un acide gommeux d'autre part, justifient amplement cette manière de voir.

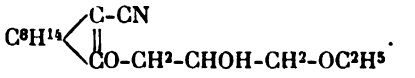
Action de l'épichlorhydrine sur le camphre cyanosodé.

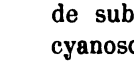
Dans l'éther benzoylacétique on admet l'existence d'un groupe méthylène et ce qui précède prouve manifestement que l'épichlorhydrine se combine directement à ce groupe par sa fonction oxyde. Il était intéressant de se rendre compte comment se comporterait une molécule qui ne renferme qu'un groupe CH uni à deux radicaux négatifs. Nous avons choisi dans ce but le camphre cyané.

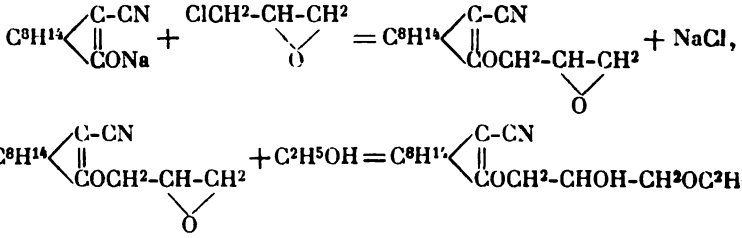
8gr,8 de ce composé ont été additionnés de 1gr,15 de sodium dissous dans 20 gr. d'alcool absolu et on a ajouté au mélange 5 gr. d'épichlorhydrine (théorie 4.6). On a obtenu une dissolution limpide à chaud, mais qui s'est peu à peu troublée, et au bout de quelque temps il s'est formé un dépôt de chlorure de sodium. La solution évaporée à siccité donna un résidu neutre au tournesol. On l'a repris par l'alcool et chauffé avec une petite quantité de soude pour enlever les dernières traces de chlore. Evaporée de nouveau, la solution donna un produit qui fut lavé à l'eau, dissout dans l'éther et mis à sécher sur du chlorure de calcium. On obtient finalement après distillation de l'éther un liquide huileux qui a fourni à l'analyse les chiffres suivants. Trouvé : C, 69.71 et 69.11 ; H, 8.37 et 8.36 ; N, 5.8 — calculé pour $C^{16}H^{25}O^3N$: C, 68.7 ; H, 8.9 ; N, 5.01.

Les nombres obtenus pour le carbone sont un peu élevés, alors que ceux fournis par l'hydrogène sont trop faibles. Malgré ces faibles écarts entre les chiffres trouvés et ceux correspondant au corps $C^{16}H^{25}O^3N$, nous sommes convaincu que telle est bien la formule du nouveau composé ; car, chauffé avec de l'acide chlorhydrique concentré, il fournit du camphre cyané qui, après purification et cristallisation dans le benzène, fond à 128-129° et se dissout dans la soude concentrée pour donner par refroidissement un magma feutré de camphre cyanosodé.

La composition et le mode de formation de ce dérivé au sein de l'alcool permettent de lui assigner la constitution



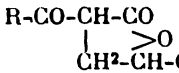
L'épichlorhydrine au lieu de réagir sur le dérivé sodé par le groupe oxyde d'éthylène, réagit par le chlore et donne un produit de substitution ordinaire avec la forme énolique du camphre cyanosodé, tandis que, grâce au milieu alcoolique, le complexe  s'unit directement à l'alcool pour donner naissance à un éther oxyde alcool.



En résumé, ces expériences montrent :

1° Que les molécules qui renferment le groupement oxyde d'éthylène, comme l'épichlorhydrine ou l'épibromhydrine, s'additionnent directement, et à froid, avec les dérivés sodés des corps en , R et R′ étant des radicaux négatifs;

2° Que dans le cas où l'on emploie des éthers-β-cétoniques, on obtient d'abord des céto-oxyacides halogénés qui, mis en liberté de leur sel de soude, se transforment en céto-lactones halogénés de la forme,



comme le montrent les essais qui font l'objet de ce mémoire et ceux effectués par MM. W. Traube et Lehmann avec l'éther acéto-acétique;

3° Que ces cétolactones halogénés sont susceptibles de donner naissance, sous l'influence des alcalis à des cétoneglycols dont on ne connaissait guère de représentants jusqu'alors, lesquels fourniront aisément de nouvelles glycérines par hydrogénation;

4° Que dans ces mêmes conditions, les cétolactones peuvent aussi se dédoubler en un acide monobasique et en un autre acide qui ne peut être qu'un acide glycol;

5° Que lorsqu'on essaie de condenser l'épichlorhydrine avec le camphre cyanosodé, la réaction qui a lieu est analogue à celle qui se forme quand on fait agir les chlorures alcooliques sur le même dérivé sodé.

N° 66. — Sur un nouvel hydrocarbure aromatique : le « phénylacénaphtylméthane »; par MM. Charles DZIEWONSKI et Eligio DOTTA.

[Travail présenté à l'Académie des sciences de Cracovie (1).]

Les synthèses des nouveaux hydrocarbures obtenus par l'action du chlorure de benzyle sur les hydrocarbures aromatiques, commencées par Zincke (2) et étudiées après lui par plusieurs chimistes, ont permis d'enrichir la chimie des hydrocarbures d'un nouveau groupe de combinaisons. Ce groupe se résume en un type général $C^6H^5CH^2\boxed{R}$ dans lequel le symbole R doit représenter un noyau aromatique combiné au groupement du benzyle ou du phénylméthène ($C^6H^5CH^2$-). Le premier représentant de cette classe de combinaisons du carbone et de l'hydrogène est le diphénylméthane $C^6H^5CH^2C^6H^5$ obtenu par Zincke par l'action du chlorure de benzyle sur le benzène en présence de zinc en poudre. La même méthode a été employée dans la suite, dans le but de combiner les restes de plusieurs homologues du benzène et d'hydrocarbures aromatiques plus compliqués avec le groupement du benzyle. On a observé, en général, que l'action du chlorure de benzyle sur ces hydrocarbures, se manifeste par un dégagement d'acide chlorhydrique formé aux dépens du noyau aromatique de l'hydrocarbure employé, en laissant les groupements latéraux intacts. Dans la suite, on a démontré qu'en employant dans la réaction, au lieu du zinc en poudre, le chlorure d'aluminium ou le chlorure de zinc, les résultats synthétiques sont souvent beaucoup plus satisfaisants au point de vue du rendement des produits obtenus et de leur état de pureté.

Parmi les synthèses de ce genre, qui nous intéressent le plus,

(1) Voir *Bull. internat. de l'Acad. des sciences de Cracovie*, janvier 1904.
(2) *Lieb. Ann. Ch.*, t. 159, p. 374.

nous devons mentionner celles des α et β-phénylnaphtylméthane, étudiées par Frotté (1), Miquel (2) et Roux (3).

Dans le travail très développé de ce dernier auteur on trouve une étude complète de ces hydrocarbures isomères et un résumé des essais sur toutes les méthodes facilitant l'action du chlorure de benzyle sur le naphtalène en présence du chlorure d'aluminium, du chlorure de zinc ou de zinc en poudre. En employant donc le chlorure de zinc ou le chlorure d'aluminium comme réactifs au lieu du zinc en poudre, on a obtenu un rendement meilleur de α ou β-isomères du phénylnaphtylméthane. En faisant, enfin, agir le chlorure de benzyle sur les hydrocarbures aromatiques plus compliqués, comme le diphényle, le phénanthrène et le fluorène en présence de zinc en poudre, G. Goldschmidt (4) a obtenu les synthèses du phényldiphénylméthane, du phénylphénanthrylméthane et du phénylfluorylméthane.

N'ayant trouvé jusqu'à présent aucune étude regardant l'action du chlorure de benzyle sur l'acénaphtène, nous nous sommes proposés de faire ce travail dans le but d'arriver à un hydrocarbure contenant quelques groupements de méthène (-CH^2) et pouvant servir dans l'étude de la deshydrogénation analogue à celle de l'acénaphtène, mentionnée il y a quelque temps dans ce même *Bulletin* (5) et qui, actuellement, fait l'objet des recherches de l'un de nous.

L'acénaphtène soumis à l'action du chlorure de benzyle en présence de zinc en poudre, ou mieux sous l'action du chlorure de zinc donne naissance à un nouvel hydrocarbure selon l'équation

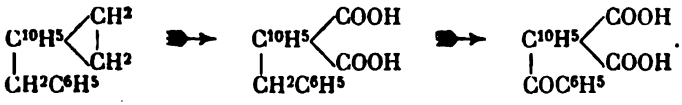
$$C^6H^5CH^2Cl + C^{10}H^6\begin{cases}CH^2\\|\\CH^2\end{cases} = C^6H^5CH^2C^{10}H^5\begin{cases}CH^2\\|\\CH^2\end{cases} + HCl.$$

Cet hydrocarbure contient trois groupements de méthène (-CH^2)$_3$, ce que démontrent nos recherches ci-dessus mentionnées.

D'après les résultats des analyses et la détermination du poids moléculaire, cet hydrocarbure possède la formule empirique $C^{19}H^{16}$, et subit l'oxydation par le bichromate de sodium en

(1) *Comptes rendus*, 1872, p. 639.
(2) *Bull. Soc. chim.*, 1876, t. **26**, p. 2.
(3) *Ann. Chim. Phys.* (6), t. **12**, 326,
(4) *Mon. f. Ch.*, t. **2**, p. 444.
(5) Ch. Dziewonski, Synthèse d'un nouvel hydrocarbure aromatique : décacyclène, et d'un dérivé du thiophène de couleur rouge : dinaphtylène-thiophène *Bull. Soc. chim.* (3), 1903, t. **29**, p. 374].

donnant deux acides bibasiques, qui démontrent la marche graduée de l'oxydation :



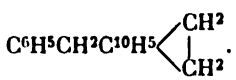
Les résultats de cette oxydation prouvent que notre hydrocarbure est un phénylacénaphtylméthane, dont le groupement de benzyle ($C^6H^5CH^2$.) est soudé au noyau du naphtylène.

Nous avons également essayé de deshydrogéner notre hydrocarbure, le phénylacénaphtylméthane en vue d'obtenir des produits plus compliqués.

L'action du soufre sur le phénylacénaphtylméthane donne des résultats, qui semblent être analogues à ceux que nous avons obtenus en faisant agir le soufre sur l'acénaphtène. L'étude de deux corps colorés obtenus par cette action du soufre (un *corps rouge*, contenant du soufre et un *hydrocarbure jaune* plus compliqué), seront l'objet d'une communication subséquente.

PARTIE PRATIQUE.

Phénylacénaphtylméthane



Cet hydrocarbure se forme, en général, dans l'action du chlorure de benzyle sur l'acénaphtène en présence de zinc en poudre ou de chlorure de zinc. En changeant, à plusieurs reprises, les proportions quantitatives de ces corps entrant en réaction et les conditions de la réaction même, nous avons réussi à établir une méthode de préparation très satisfaisante de cet hydrocarbure par rapport à son rendement et à son état de pureté.

Nous avons employé d'abord le zinc en poudre comme moyen facilitant la réaction entre le chlorure de benzyle et l'acénaphtène en l'ajoutant au mélange de ces corps légèrement chauffé. Il se produit, dans ces conditions, une réaction très vive avec un dégagement d'acide chlorhydrique très fort. Quand cette première réaction a cessé, on chauffe encore quelque temps le liquide sirupeux jusqu'à la température de 150-180°, on l'introduit à chaud dans une cornue en verre et l'on distille à feu nu. La première fraction, qui passe à la température de 260-320°, contient en plus

grande partie de l'acénaphtène non attaqué, pouvant servir à de nouveaux essais de réaction avec du chlorure de benzyle. La seconde fraction, distillant à la température de 320-360° sous forme d'un liquide jaune, qui se solidifie tout de suite dans le récipient, contient en plus grande partie notre hydrocarbure. Par distillation fractionnée répétée de ce corps on obtient un produit, lequel cristallisé à plusieurs reprises dans l'alcool, représente l'hydrocarbure tout à fait pur.

En employant le zinc en poudre pour faciliter la réaction entre le chlorure de benzyle et l'acénaphtène le rendement de l'hydrocarbure est moins satisfaisant. On obtient seulement 10-15 parties du benzylacénaphtène sur 100 parties de l'acénaphtène employé à la réaction. Nous avons obtenu des résultats bien meilleurs en remplaçant le zinc en poudre par le chlorure de zinc récemment préparé. Cette méthode qui nous a donné un rendement d'hydrocarbure s'élevant jusqu'à 35-40 parties pour 100 parties d'acénaphtène entré en réaction, était appliqué dans les conditions suivantes :

50 gr. d'acénaphtène et 30 gr. de chlorure de benzyle mélangés à 30 gr. de chlorure de zinc (fondu et pulvérisé) sont chauffés doucement dans un ballon rond, sur un bain d'huile, à la température de 125°. Il se produit dans ces conditions une réaction très forte avec dégagement d'acide chlorhydrique. Afin d'éviter des pertes en chlorure de benzyle, on chauffe la masse au réfrigérant ascendant en communication avec un récipient contenant de l'eau pour absorber l'acide chlorhydrique. (On dose ensuite la quantité d'acide dégagé dans le but de connaître l'intensité de la réaction).

Après la première période de la réaction, on continue à chauffer la masse pendant 2 heures en élevant la température jusqu'à 160-180°, on décante le liquide encore chaud, on le porte dans une cornue et on le distille en séparant les fractions dans l'ordre déjà mentionné précédemment. Le liquide passant à la température de 320-360° est recueilli et soumis à une nouvelle distillation fractionnée. De cette façon, on obtient un liquide distillant entre 335-350°, et représentant le phénylacénaphtylméthane à l'état presque pur. On le cristallise plusieurs fois dans l'alcool bouillant et on l'obtient sous forme d'aiguilles longues, blanches et soyeuses.

Le phénylacénaphtylméthane entre facilement en solution dans l'alcool bouillant, dans l'éther, le benzène, etc.

Il est également soluble à froid dans l'acide sulfurique qu'il colore en jaune. Il fond à la température de 112-113° et bout vers

340-345°. Cet hydrocarbure donne avec un grand excès d'acide picrique une combinaison rougeâtre, qu'on ne peut pas bien purifier, car elle se décompose tout de suite, dès qu'on la lave avec la moindre quantité d'un dissolvant.

L'analyse de l'hydrocarbure nous a donné les résultats suivants: (I) 0gr,1004 de subst. donnent 0gr,3441 de CO^2 et 0gr,0602 d'H^2O; (II) 0gr,0956 de subst. donnent 0gr,3280 de CO^2 et 0gr,0546 d'H^2O — soit en centièmes, trouvé: C, 93.46 et 93.56; H, 6.66 et 6.34 — calculé pour $C^{19}H^{16}$: C, 93.44 ; H, 6.55.

De ces chiffres résulte donc la formule empirique $C^{19}H^{16}$.

Nous avons ensuite déterminé le poids moléculaire de notre hydrocarbure d'après la méthode de l'élévation du point d'ébullition en employant l'appareil de Beckmann et comme dissolvant le benzène.

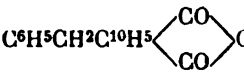
Dissolvant en gr.	Substance en gr.	Substance en 0,0.	Elévation du point d'ébullition.	Poids moléculaire.	Calcul théorique.
23,916	0,5010	2.09	0°225	243	
23,916	1,0774	4.50	0,460	255	244
23,916	1,6768	7.01	0,725	252	

Oxydation du phénylacénaphtylméthane.

L'oxydation de l'hydrocarbure nous a donné un mélange de deux acides. Cette oxydation a été faite d'après la méthode suivante. A une solution de 20 gr. d'hydrocarbure dans 300 cc. d'acide acétique glacial, chauffé à la température de 85°, sont ajoutés lentement 150 gr. de bichromate de sodium bien pulvérisé. Après avoir ajouté toute cette quantité de bichromate de sodium, on chauffe la solution pendant 2 heures au bain-marie et pendant encore 2 heures au bain de sable en la faisant bien bouillir. On la laisse refroidir et l'on ajoute un grand excès d'eau; après 12 heures environ on filtre le dépôt jaunâtre et volumineux, qui s'est formé. On le dissout à chaud dans une solution de carbonate de sodium (10 0/0) et l'on précipite de nouveau par l'acide chlorhydrique; il se dépose alors sous forme de flocons blancs jaunâtres.

Ce produit n'est autre chose qu'un mélange de deux corps, qui se distinguent par une solubilité différente dans l'alcool éthylique bouillant, dans lequel l'un de ces corps est assez facilement soluble, l'autre très peu. En traitant ces corps par l'alcool bouillant, l'un entre en solution, tandis que l'autre reste insoluble. Le rendement des produits d'oxydation obtenus par la méthode ci-dessus mentionnée, s'élève presque jusqu'à la quantité théorique.

Anhydride de l'acide benzylnaphtalique



Le corps soluble dans l'alcool bouillant cristallise sous forme d'aiguilles blanches, soyeuses, qu'on obtient enfin à l'état pur par une cristallisation plusieurs fois répétée. Ce corps se dissout facilement dans l'alcool bouillant, dans l'acide acétique, le benzène, etc. Soluble dans l'acide sulfurique conc. à froid qu'il colore en jaune. Ses solutions diluées sont douées d'une fluorescence faible, bleue.

Il fond à la temp. de 160-163°. Les analyses nous ont démontré, que le corps ainsi obtenu est un mélange d'acide benzylnaphtalique et de son anhydride.

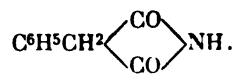
On le transforme complètement en anhydride si l'on chauffe jusqu'à la temp. de 160-165° et qu'on le fasse cristalliser dans l'acide acétique conc. bouillant.

L'anhydride de l'acide benzylnaphtalique fond à 175°.

Les analyses de cette combinaison nous ont donné les résultats suivants: (I) 0^{gr},1340 de subst. donnent 0^{gr},3878 de CO^2 et 0^{gr},0518 d'H^2O ; (II) 0^{gr},1320 de subst. donnent 0^{gr},3820 de CO^2 et 0^{gr},0502 d'H^2O ; (III) 0^{gr},1138 de subst. donnent 0^{gr},3300 de CO^2 et 0^{gr},0452 d'H^2O — soit en centièmes, trouvé : C, 78.93, 78.93 et 79.09 ; H, 4.29, 4.22 et 4.41 — calculé pour $C^{19}H^{12}O^3$: C, 79.16; H, 4.16.

Dans le but de démontrer que ce corps est un acide ortho (peri)-bibasique nous l'avons soumis à l'action de l'ammoniaque conc. La formation d'une imide nous a démontré suffisamment que ce corps est un anhydride de l'acide bibasique.

Imide de l'acide benzylnaphtalique



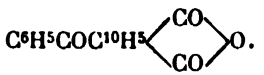
Il se forme si l'on chauffe pendant 2 heures au bain-marie l'anhydride de l'acide benzylnaphtalique bien séché et pulvérisé avec un excès d'ammoniaque concentré. On obtient par cette méthode un corps en flocons très volumineux. Il cristallise sous forme d'aiguilles jaunâtres dans l'alcool bouillant ou dans l'acide acétique concentré. Son point de fusion est à 227°.

L'analyse de cette combinaison nous a démontré, que c'est une imide de l'acide benzylnaphtalique : (I) 0^{gr},1036 de subst. donnent 0^{gr},3030 de CO^2 et 0^{gr},0424 d'H^2O ; (II) 0^{gr},1224 de subst. donnent 5^{cc},6 d'N à 13° (P. atm. = 703^{mm},8) — soit en centièmes, trouvé :

C, 79.77 ; H, 4.54 ; N, 5.04 — calculé pour $C^{19}H^{13}O^2N$: C, 79.45 ; H, 4.53 ; N, 4.88.

L'acide benzylnaphtalique peut être facilement transformé en acide benzoylnaphtalique par l'oxydation au moyen du bichromate de sodium, ce qui prouve que c'est un produit du premier degré d'oxydation du phénylacénaphtylméthane.

Anhydride de l'acide benzoylnaphtalique



En oxydant notre hydrocarbure le benzylacénaphtène nous avons obtenu, comme on a dit plus haut, un mélange de deux acides. L'acide benzylnaphtalique, premier produit d'oxydation, se laisse facilement extraire, à l'aide de l'alcool bouillant. L'autre acide, qui se dissout très difficilement dans ce dernier dissolvant, reste sur le filtre et peut être obtenu à l'état tout à fait pur par cristallisations répétées dans l'acide acétique concentré sous forme de prismes très brillants. Il fond à 196°. Ce corps donne sous l'influence de l'hydroxylamine, une oxime, et en le chauffant avec de l'ammoniaque, on obtient une imide. Tout cela démontre qu'on se trouve en présence d'un céto-acide bibasique.

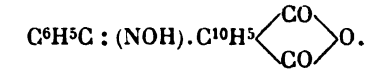
L'analyse nous a donné les résultats suivants, prouvant que ce corps est l'anhydride de l'acide benzoylnaphtalique : (I) $0^{gr},1378$ de subst. donnent $0^{gr},3828$ de CO^2 et $0^{gr},0432$ d'H^2O ; (II) $0^{gr},1240$ de subst. donnent $0^{gr},3436$ de CO^2 et $0^{gr},0364$ d'H^2O — soit en centièmes, trouvé : C, 75.76 et 75.57 ; H, 3.48 et 3.28 — calculé pour $C^{19}H^{10}O^4$: C, 75.49 ; H, 3.31.

Les propriétés de l'acide benzoylnaphtalique, que nous avons obtenu par l'oxydation du benzylacénaphtène sont semblables à celles de l'acide α-benzoylnaphtalique trouvé par Graebe et Haas (1) dans l'oxydation de l'α-benzoylacénaphtène. Il ne nous a pas été possible d'identifier ces deux corps à cause de leurs différents dérivés oximés.

En soumettant notre acide à l'action de l'hydroxylamine nous avons obtenu une oxime tout à fait différente de celle qu'ont obtenue Graebe et Haas. C'est ce qui nous empêche, pour le moment, de résoudre d'une façon définitive cette question et de dire si ces deux corps sont identiques ou isomériques. Nous espérons pouvoir répondre prochainement à cette question.

(1) *Lieb. Ann. Ch.*, t. 327, p. 96.

Oxime de l'acide benzoylnaphtalique

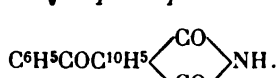


On obtient cette oxime en soumettant 1 p. d'anhydride de l'acide benzoylnaphtalique en solution alcoolique à l'action de 8 p. mol. d'hydrate de sodium et 3 p. mol. de chlorhydrate d'hydroxylamine. On chauffe ce mélange au bain-marie pendant 16-20 heures. On précipite alors l'oxime par un excès d'acide chlorhydrique ; il se forme des flocons jaunâtres, qu'on fait cristalliser dans l'acide acétique et l'on obtient ainsi des prismes jaunâtres.

Son point de fusion est à 242° (avec décomposition).

L'analyse nous a donné les résultats suivants : (I) 0^{gr},1126 de subst. donnent 4^{cc},7 d'N à 13° (P. atm. = 704 mm.) ; (II) 0^{gr},1166 de subst. donnent 4^{cc},6 d'N à 14°,5 (P. atm. = 700^{mm},5) — soit en centièmes, trouvé : N, 4.57 et 4.27 — calculé pour $C^{19}H^{11}O^4N$: N, 4.31.

Imide de l'acide benzoylnaphtalique



En chauffant au bain-marie l'anhydride de l'acide benzoylnaphtalique bien séché et pulvérisé avec de l'ammoniaque en excès pendant 2 heures, on obtient un précipité floconneux. Ce corps est peu soluble dans l'alcool bouillant, très soluble dans l'acide acétique ou dans le benzène bouillant, il donne des cristaux aiguillés fusibles à 252°.

L'analyse nous a donné les résultats suivants : (I) 0^{gr},1034 de subst. donnent 0^{gr},2868 de CO^2 et 0^{gr},0366 d'H^2O ; (II) 0^{gr},1158 de subst. donnent 5 cc. d'N à 14° (P. atm. = 703 mm.) — soit en centièmes, trouvé : C, 75.65 ; H, 3.93 ; N, 4.70 — calculé pour $C^{19}H^{11}O^3N$: C, 75.75 ; H, 3.65 ; N, 4.65.

En étudiant le caractère de notre hydrocarbure et la marche de son oxydation nous avons pu démontrer, que le phénylacénaphtylméthane se forme par annexion du groupement du benzyle au noyau du naphtylène de l'acénaphtène. Les groupements latéraux (-CH^2-CH^2-) d'acénaphtène restent donc inattaqués dans la réaction de l'acénaphtène avec le chlorure du benzyle.

Le phénylacénaphtylméthane ainsi obtenu possède des propriétés analogues à celles de l'acénaphtène ; il se laisse également deshydrogéner comme ce dernier par le soufre, en donnant nais-

sance à un hydrocarbure jaune, plus compliqué et à un corps rouge, contenant du soufre.

Nos essais de déshydrogénation du phénylacénaphtylméthane n'étant pas encore terminés, nous conservons tous nos droits concernant ces réactions et recherches.

(Travail fait au laboratoire de M. Maurice de Thierry. Université de Fribourg, Institut de chimie II.)

N° 67. — Sur quelques dérivés de l'acide α-campholytique racémique et de l'acide α-campholénique racémique ; par MM. G. BLANC et M. DESFONTAINES.

A plusieurs reprises différentes, l'un de nous, soit seul, soit en collaboration avec M. E. Blaise (1), a tenté de démontrer l'homologie qui existe entre les acides α-campholénique et α-campholytique d'une part, et les acides β-campholénique et β-campholytique (isolauronolique) d'autre part. Ces diverses tentatives ont échoué le plus souvent à cause de difficultés expérimentales survenues au cours de notre travail.

Nous avons cherché alors à traiter le problème d'une manière quelque peu différente des précédentes, et cette fois encore nous n'avons pu arriver à un résultat absolument positif.

Nous donnons néanmoins le résultat de nos recherches, au cours desquelles nous avons obtenu quelques nouveaux dérivés de l'acide α-campholytique (2).

Quand on traite cet acide, en solution dans l'éther anhydre, par un courant de gaz ammoniac sec, on obtient un sel ammoniacal, qui, chauffé en tubes scellés à 200°, donne l'amide campholytique racémique fusible à 103°.

Cette amide, traitée avec précaution par le pentachlorure de phosphore, donne le nitrile campholytique $C^8H^{13}CN$ bouillant à 200-205° à la pression ordinaire, accompagné d'une autre substance $C^8H^{13}CCl^2NH^2$ fusible à 175°.

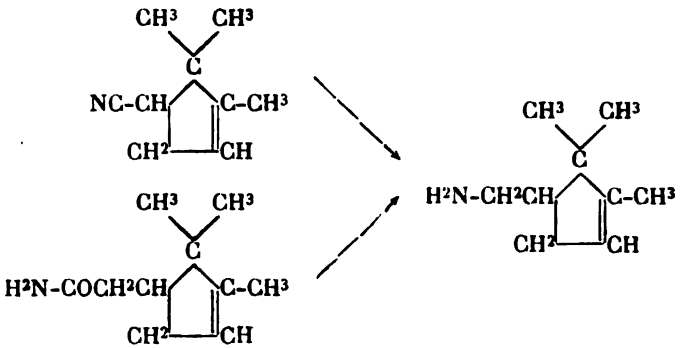
Le nitrile $C^8H^{13}CN$ ainsi obtenu est bien le nitrile campholytique et non le nitrile isolauronolique, car, saponifié par la potasse alcoolique, il fournit bien l'amide campholytique fusible à 103° ainsi qu'une petite quantité d'une autre amide fusible vers 171-

(1) *Bull. Soc. chim.* (3), t. **19**, p. 277, 350 et 699; t. **21**, p. **322** et 973; t. **23**, p. **164** et 693.

(2) L'acide dont il s'agit est l'acide racémique préparé au moyen de l'acide β-campholytique.

172°. Ce nitrile n'a pu être obtenu dans un état de pureté plus grand.

Lorsqu'on le réduit par le sodium au sein de l'alcool absolu, on obtient une amine non saturée $C^8H^{13}CH^2NH^2$, bouillant à 184-185° à la pression ordinaire, et qui devrait être identique avec celle qu'on obtient en traitant l'α-campholénamide racémique par le brome et la soude.



Nous avons donc préparé la base racémique dérivée de l'amide α-campholénique pour la comparer à l'amine précédente. Or il résulte de cette comparaison qu'il n'est pas possible de se prononcer sur l'identité ou la non-identité des 2 bases; le point d'ébullition est sensiblement le même; mais alors que l'urée et l'oxamide de l'α-aminocampholène racémique sont des substances fort bien cristallisées, fondant nettement à 116° et à 134° respectivement, les dérivés correspondants de l'autre amine, celle obtenue par réduction du nitrile campholytique, s'obtiennent difficilement cristallisés du premier coup et un assez grand nombre de recristallisations ne permet pas de faire monter le point de fusion de l'urée au-dessus de 112° et celui de l'oxamide au-dessus de 125°.

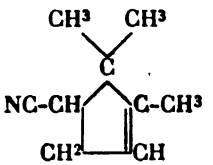
On n'en peut donc pas conclure que les deux bases sont identiques. On ne peut pas conclure non plus qu'elles sont différentes, car si on fait cristalliser ensemble les urées fondant à 112 et à 116°, on obtient un produit qui fond à 114° environ. Le mélange des oxamides fondant à 125 et à 134° fond de même à 130° environ.

En réalité ces corps se comportent donc comme si les dérivés du produit de réduction du nitrile campholytique racémique étaient les mêmes que ceux dérivés de l'α-aminocampholène racémique, mais

souillés d'une trace d'impureté impossible à éliminer. Il est d'ailleurs évident que la première de ces bases ne constitue pas un produit rigoureusement homogène malgré son point d'ébullition fixe à 184-185° parce que, du premier coup, on ne peut pas obtenir ses dérivés à l'état de cristaux bien définis et qu'il faut un certain nombre de cristallisations pour cela. Ce travail ne comporte donc pas de conclusion. Nous nous proposons de revenir prochainement sur ce sujet en employant des méthodes essentiellement différentes.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Nitrile α-campholytique.



L'acide α-campholytique qui a servi à ces expériences est l'acide racémique que l'on prépare par le procédé de Walker (1) en partant de l'acide isolauronolique.

Pour le transformer en amide, le procédé qui nous a le mieux réussi est celui qui consiste à chauffer à 200°, en tubes scellés, le sel ammoniacal préparé lui-même en faisant passer un courant de gaz ammoniac sec dans la solution d'acide campholytique dans l'éther anhydre. Le produit est facilement purifié par cristallisation dans l'eau chaude. L'amide α-campholytique est en jolies paillettes nacrées, assez facilement solubles dans l'alcool, le benzène, beaucoup moins dans l'eau et l'éther de pétrole. Elle fond à 103°.

Nous avons également essayé de l'obtenir en préparant d'abord le chlorure d'acide par l'action du trichlorure de phosphore sur l'acide campholytique à basse température et introduisant le produit dans une solution saturée d'ammoniaque à 0°. Le résultat est mauvais, parce que l'on ne peut empêcher une transformation partielle de l'amide α-campholytique en amide isolauronolique.

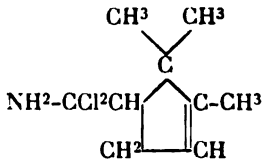
Pour convertir l'amide α-campholytique en nitrile nous avons, après quelques essais, adopté le procédé suivant. On dissout un poids connu de pentachlorure de phosphore dans deux ou trois fois son poids d'oxychlorure et on chauffe la solution pendant quelque

(1) *Chem. Soc.*, t. 77, p. 390.

temps dans le vide pour éliminer tout l'acide chlorhydrique qu'il peut y avoir en dissolution. A cette dissolution refroidie, on ajoute la quantité correspondante d'amide campholytique bien sèche, par petites portions. Celle-ci se dissout par agitation sans dégagement sensible de chaleur. On chauffe alors au B.-M. à 50-60° dans le vide jusqu'à départ complet de l'acide chlorhydrique formé dans la réaction; puis on verse le produit sur la glace; après extraction à l'éther, on lave au carbonate de soude, puis à l'eau, on sèche et on distille. Si l'on ne prend pas toutes ces précautions, le nitrile peut renfermer des quantités variables de nitrile β-campholytique. Il est facile de s'en assurer en saponifiant une petite quantité du produit obtenu. L'amide formée dans la saponification est traitée par l'eau bouillante; l'amide α-campholytique se dissout; dans le résidu on peut caractériser aisément l'amide β qui fond à 130° et qui est toujours mélangée d'une autre amide f. à 172° que des cristallisations dans l'alcool permettent de séparer facilement.

Le nitrile α-campholytique est un liquide bouillant à 200-205° et dont l'odeur est nettement différente de son isomère β. Sa constitution est prouvée par le fait qu'une hydratation ménagée au moyen de la potasse alcoolique le convertit en amide α-campholytique f. à 103°. Dans toutes les circonstances, nous avons aussi obtenu en même temps, dans cette hydratation, de petites quantités d'une autre amide citée plus haut, f. à 172° et dont nous n'avons pas déterminé la composition. Cette amide est tout à fait insoluble dans l'eau chaude, ce qui permet de la séparer facilement de l'amide α-campholytique.

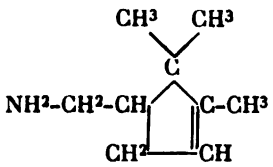
En outre, le résidu de la distillation du nitrile ne tarde pas à se solidifier. Le produit purifié par distillation dans le vide et essorage sur une plaque poreuse constitue un solide blanc, d'aspect et d'odeur camphrés. Il se tasse sous la pression et fond vers 175° en se sublimant déjà avant cette température. Il constitue le dérivé chloré :



(Trouvé : Cl, 33.7 — calculé : Cl, 34.0).

Le nitrile campholytique obtenu par cette méthode n'est donc pas un corps pur.

α-aminocampholène racémique

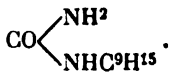


Pour comparer la base que nous devions obtenir par la réduction du nitrile avec l'α-aminocampholène racémique, nous avons préparé ce dernier en partant du camphre racémique et en suivant les procédés connus.

L'oxime du camphre racémique déshydratée par l'anhydride acétique donne le nitrile α-campholénique racémique. Celui-ci bout à 228° à la pression ordinaire ou à 114° (18 mm.).

L'amide correspondante est en grandes écailles blanches fusibles à 122° (dérivé actif f. à 130°). L'acide α-campholénique racémique bout à 158° (H = 20 mm.). Pour transformer l'α-campholénamide racémique en amine, nous avons opéré comme pour le dérivé actif.

L'α-aminocampholène racémique bout à 184°. L'urée



fond à 115-116° (dérivé actif, 119-120°).

L'oxamide $(CONHC^9H^{15})^2$ fond à 133-134° (dérivé actif, 131°). Tous ces dérivés ont beaucoup d'analogie avec leurs isomères actifs déjà décrits, c'est pourquoi nous n'insistons pas.

Réduction du nitrile campholytique. — Cette réduction a été opérée au moyen du sodium et de l'alcool absolu. Après avoir neutralisé par HCl le produit de la réaction, on entraîne l'alcool à la vapeur.

Le résidu contient le chlorhydrate de la base que l'on isole par addition de potasse et qu'on purifie par distillation. La base obtenue bout également à 184-185°. Analyse. (Trouvé : C, 77.4; H, 12.3 — calculé : C, 77.7; H, 12.2. Quand on prépare l'urée et l'oxamide correspondantes on obtient, en général, ces dérivés à l'état semi-cristallisé, alors qu'à l'ordinaire ils cristallisent avec la plus grande facilité. Comme nous l'avons dit plus haut, nous n'avons pu réussir à élever le point de fusion de l'urée au-dessus de 112°, et celui de l'oxamide au-dessus de 125°.

La phénylurée n'a donné que des cristaux extrêmement mal définis et impossibles à purifier. Enfin, le picrate lui-même n'a pas donné de résultat bien net. Au reste, le point de fusion de ces picrates est trop incertain pour permettre une comparaison.

Enfin, en examinant l'alcool provenant de l'entraînement à la vapeur du produit de réduction du nitrile campholytique, on observe que l'addition d'eau produit un précipité cristallin. Celui-ci est rapidement recueilli et essoré. Il constitue un solide blanc, d'une odeur de limonène et d'un aspect camphré, qui se sublime sans fondre avec la plus grande facilité. Il suffit d'en laisser un fragment à l'air libre pour qu'il disparaisse en l'espace de moins d'une heure. Il ne se forme qu'en quantité très petite, aussi n'avons-nous pu déterminer sa composition. Peut-être est-ce l'α-campholène C^9H^{16}. Ce n'est là qu'une hypothèse.

(Faculté des sciences de Paris, laboratoire de M. Haller.)

N° 68. — De l'action du brome sur la strychnine ; par M. Léon MARTIN.

Une étude méthodique de l'action du brome sur la strychnine nous a permis d'obtenir une série de dérivés à propriétés bien définies ; ils se rapprochent le plus souvent de produits connus par leur formule, mais ils s'en éloignent par leurs constantes physiques et leurs propriétés.

Monobromostrychnine $C^{21}H^{21}BrN^2O^2$. — Dans un ballon de capacité convenable, on verse d'abord 22 gr. de strychnine purifiée fusible à 266°, puis 100 gr. d'acide bromhydrique à 50 0/0 et autant d'eau distillée. Le ballon est porté au bain-marie bouillant où on le maintient pendant quelques minutes pour amener le contenu à la température de 80° environ. On termine la dissolution de l'alcaloïde en ajoutant 100 cc. d'acétate de sodium au 1/3 et 1500 cc. d'eau bouillante.

A ce moment on ajoute par portions de 5 à 10 cc., le réactif bromé (brome 25 p., HBr à 50 0/0 75 p.) jusqu'au moment où le précipité jaune orangé qui se forme à chaque addition de réactif refuse de se dissoudre. On laisse refroidir à 20 ou 25°, et on précipite par l'ammoniaque étendue. On obtient un magma que l'on redissout dans de l'alcool à 60° à chaud ; on ajoute à la solution, six fois son volume d'eau bouillante. Par refroidissement, le liquide abandonne une belle cristallisation de monobromostrychnine, que l'on recueille, essore et sèche.

Ce corps se présente en aiguilles incolores, solubles dans l'eau acidulée par les acides minéraux ou organiques, dans l'eau alcoolisée à chaud, dans l'alcool, peu solubles dans l'acétone, l'éther, le chloroforme. La monobromostrychnine fond à 199°. Le dérivé déjà décrit fond à 222°.

Analyse. — A l'analyse la monobromostrychnine donne les résultats suivants. Trouvé : C, 60.6 et 60.5 ; N, 6.59 et 6.50 ; Br, 19.2 et 19.1 — calculé pour $C^{21}H^{21}BrN^2O^2$: C, 61 ; N, 6.71 ; Br, 19.39.

Ces données correspondent à la formule $C^{21}H^{21}BrN^2O^2$.

Iodométhylate de monobromostrychnine $C^{21}H^{21}BrN^2O^2.CH^3I$. — Dans un matras d'essayeur, on verse 5 gr. d'alcaloïde monobromé et 50 gr. d'iodure de méthyle préalablement rectifié et bouillant à 43-44°.

Le matras scellé est porté dans un bain d'huile dont la température a été progressivement élevée jusqu'à 120°, et maintenue pendant 2 heures. Après refroidissement, on ouvre le matras, et on sépare le liquide d'une poudre cristalline jaunâtre que l'on lave à l'alcool, à froid et que l'on fait recristalliser en dissolvant dans l'alcool bouillant, jetant la solution dans de l'eau bouillante, et laissant déposer.

L'iodométhylate de monobromostrychnine se présente sous forme d'aiguilles légèrement jaunâtres, insolubles dans l'eau, surtout solubles dans l'alcool à chaud. Il fond à 298°.

Analyse. — Le dosage n'a porté que sur l'N, le Br et l'I. Trouvé : N, 5.002 et 4.876 ; Br, 14.368 et 14.400 ; I, 23.016 et 22.850 — calculé pour $C^{21}H^{21}BrN^2O^2.CH^3I$: N, 5.045 ; Br, 14.414 ; I, 22.882.

Ces résultats concordent avec $C^{21}H^{21}Br.N^2O^2CH^3I$.

Iodoéthylate de monobromostrychnine $C^{21}H^{21}BrN^2O^2.C^2H^5I$. — Ce dérivé a été obtenu comme le précédent. Le produit obtenu fond à 272°.

Voici les résultats de l'analyse. Trouvé : N, 4.89 et 4.79 ; Br, 14.00 et 13.78 ; I, 22.30 et 22.04 — calculé pour $C^{21}H^{21}BrN^2O^2.C^2H^5I$: N, 4.92 ; Br, 14.05 ; I, 22.31.

Bromhydrate de monobromostrychnine monobromé

$$HBr.C^{21}H^{21}Br.N^2O^2.Br.$$

— Ce dérivé présente cette particularité que chacun de ses atomes de brome a une valeur différente ; l'un des atomes dit d'addition sera éliminé de la molécule par l'acétone, par l'hyposulfite de

soude, par l'iodure de potassium; un autre atome de Br sera précipité directement par l'azotate d'argent; le troisième atome de Br ne sera décidé qu'après destruction de la molécule. Il y a donc, du brome d'addition, du brome salifié, et du brome substitué.

Pour le préparer, on opère comme pour la monobromostrychnine, et la bromuration terminée, on verse tout le liquide dans 4 à 5 litres d'eau distillée contenant de 40 à 50 cc. de réactif bromé. Il se dépose une belle poudre jaune cristalline que l'on recueille.

Le produit obtenu se conserve bien à l'obscurité, mais se résinifie à la lumière. Il est soluble dans les solvants neutres, acétone, alcool, avec mise en liberté de brome. Il fond à 204°.

Analyse.

	Trouvé. I.	Trouvé. II.	Calculé pour $HBr.C^{21}H^{21}BrAz^2O^2.Br$.
Azote.....	4.81	4.76	4.87
Br d'addition.....	13.97	13.83	13.93
Br salifié.....	13.63	14.05	13.93
Br substitué.....	13.82	13.22	13.93

Ces résultats concordent avec la formule donnée.

Bibromostrychnine $C^{21}H^{20}Br^2N^2O^2$. — Dans un ballon, on introduit 25 gr. de monobromostrychnine, 2 litres d'eau, 100 gr. d'acide bromhydrique à 50 0/0 et 150 cc. d'acétate de sodium au 1/3. On porte au bain-marie bouillant jusqu'à dissolution et on brome comme il a été dit. On laisse refroidir, on filtre, on précipite la bibromostrychnine avec de l'ammoniaque diluée. Le précipité recueilli, essoré, séché, est redissous dans l'alcool à 60° d'où il cristallise par évaporation lente.

Ce dérivé bibromé se présente en petits cristaux blanchâtres se teintant à la lumière, soluble dans l'alcool, dans les acides étendus.

Le brome ne peut y être décelé que par destruction de la molécule. Il fond à 130-131°.

Remarquons que la strychnine fond à 266°, le dérivé monobromé à 199° et le dérivé bibromé à 130-131°. Les différences entre les points de fusion sont de 67-68°, d'où il semble résulter que l'introduction d'un Br dans la molécule a pour résultat d'abaisser d'autant le point de fusion de ces dérivés alcaloïdiques.

Analyse. — Trouvé : C, 50.67 et 50.42 ; N, 5.63 et 5.62 ; Br, 31.93 et 31.87 — calculé pour $C^{21}H^{20}Br^2N^2O^2$: C, 51.20; N, 5.69; Br, 32.52.

Le produit obtenu répond donc à la bibromostrychnine.

Iodométhylate de bibromostrychnine $C^{21}H^{20}Br^2N^2O^2.CH^3I$. — Ce dérivé a été préparé comme celui correspondant à la monobromostrychnine. Il fond à 243°.

Analyse. — Trouvé : N, 4.143 et 4.392 ; Br, 25.28 et 24.96 ; I, 20.32 et 20.32 — calculé pour $C^{21}H^{20}Br^2N^2O^2.CH^3I$: N, 4.417 ; Br, 25.23 ; I, 20.03.

Iodoéthylate de bibromostrychnine $C^{21}H^{20}Br^2N^2O^2.C^2H^5I$. — Ce produit a été préparé comme le précédent. Il fond à 251°.

Analyse. — Trouvé : N, 4.15 et 4.32 ; Br, 24.56 et 24.41 ; I, 19.45 et 19.35 — calculé pour $C^{21}H^{20}Br^2N^2O^2.C^2H^5I$: N, 4.32 ; Cr, 24.69 ; I, 19.59.

Bromhydrate de bibromostrychnine bromée

$$HBr.C^{21}H^{20}Br^2N^2O^2.Br.$$

— Ce produit a été préparé comme le dérivé correspondant de la monobromostrychnine. Il se présente en cristaux microscopiques d'un beau jaune s'altérant à la lumière et à la chaleur, en donnant une masse résineuse. Il est très soluble dans l'acétone à qui il abandonne le brome d'addition. Il fond à 146°.

Analyse.

	Trouvé. I.	Trouvé. II.	Calculé pour $HBr.C^{21}H^{20}Br^4Az^2O^2.Br$.
Azote.....	4.25	4.16	4.29
Br d'addition.....	12.10	12.00	12.25
Br salifié.....	12.31	12.42	12.25
Br substitué.....	23.99	24.40	24.50

La formule donnée est donc exacte.

ACTION DE L'IODE SUR LA STRYCHNINE.

L'iode agissant sur la strychnine peut donner trois sortes de dérivés, selon qu'il sera substitué à l'hydrogène de la molécule, uni à l'hydrogène sous forme de sel d'haloïde ou bien qu'il sera fixé sous une forme dite d'addition qui rappelle singulièrement l'eau de cristallisation des sels.

Iodhydrate de monoiodostrychnine iodé $HI.C^{21}H^{21}IN^2O^2.I$. — Dans une capsule de 1500 cc., on verse 1000 cc. d'eau distillée, 5 gr. de strychnine cristallisée et 10 à 15 cc. d'acide sulfurique. On porte à l'ébullition pour dissoudre, puis on ajoute 15 cc. d'acide iodique au 1/5 et on prolonge l'ébullition pendant 2 heures au

moins ; on additionne ensuite le liquide de quelques centimètres cubes d'acide bromhydrique dilué pour décomposer l'excès d'acide iodique. On fait bouillir 1/2 heure. On obtient un précipité brun foncé que l'on recueille et sèche.

Ce dérivé d'aspect brun rappelant celui de l'iode est insoluble dans l'eau, dans les acides dilués ou concentrés, mais soluble dans l'acétone qui se colore en brun. Il fond à 154°.

Analyse.

	Trouvé. I.	Trouvé. II.	Calculé pour HI.$C^{21}H^{21}IAz^2O^2$.I.
Carbone	34.82	34.64	35.24
Azote	3.52	3.80	3.77
Iode d'addition	17.80	17.96	17.76
Iode salifié	17.97	18.75	17.75
Iode substitué	17.03	16.88	17.76

Strychnine biiodée $C^{21}H^{21}N^2O^2.I^2$. — Ce composé est intéressant parce qu'il renferme un double atome d'iode sous forme d'addition.

Pour le préparer, dans un ballon de 2 litres et demi, on met 10 gr. de strychnine, 30 gr. d'acétate de soude, 50 gr. d'acide iodhydrique, 50 gr. d'acide acétique et 1500 cc, d'eau. On porte au bain-marie pour dissoudre, puis on verse du réactif iodé (iode 25 p., HI 75 p.) jusqu'à introduction de deux atomes d'iode pour une molécule de strychnine. Au bout de quelques minutes, on obtient un précipité rougeâtre cristallin que l'on recueille et lave avec de l'alcool froid.

La strychnine biiodée se présente en beaux cristaux d'un beau rouge rubis, insolubles dans l'eau, mais solubles en partie dans les solvants organiques au sein desquels ils perdent de l'iode. Le départ de l'élément halogène est total avec l'acétone. Elle se décompose avant de fondre.

Analyse.

	Trouvé. I.	Trouvé. II.	Calculé pour $C^{21}H^{21}IAz^2O^2$.
Azote	4.72	4.49	4.76
Iode total	43.27	42.18	43.19
Iode d'addition	42.64	42.97	43.19

Monoiodostrychnine $C^{21}H^{21}IN^2O^2$. — On l'obtient en partant de la triiodostrychnine décrite en premier lieu, à laquelle on enlève

successivement l'iode d'addition par l'acétone et l'iode iodhydrique par l'ammoniaque.

On dissout 10 gr. d'iodhydrate d'iodostrychnine iodée dans 100 gr. d'acétone. On jette la solution dans 3 litres d'eau ammoniacale à 1/100. On laisse déposer 48 heures. On recueille le précipité qu'on lave, qu'on redissout dans l'acide chlorhydrique étendu et qu'on reprécipite par l'ammoniaque dilué.

L'iodostrychnine se présente sous forme de poudre cristalline, légèrement colorée en marron; elle est soluble dans les acides dilués. L'iode n'y est décelé qu'après destruction de la molécule. Elle fond à 188°.

Analyse. — Trouvé : C, 53.56 et 53.97; N, 5.684 et 5.433; I, 27.59 et 27.51 — calculé pour $C^{21}H^{21}IN^2O^2$: C, 54.78; N, 6.086; I, 27.60.

Le corps trouvé répond donc à la formule de la monoiodostrychnine.

N° 69. — Procédé de dosage du bleu de Prusse; par M. Ch. COFFIGNIER.

A la suite de mon mémoire sur la solubilité du bleu de Prusse (1), M. Wyrouboff a fait paraître une note (2) où, avant de poser certaines questions auxquelles je vais répondre, il faisait remarquer qu'il avait déjà signalé la solubilité du bleu de Prusse dans l'acide chlorhydrique.

Au moment où j'ai publié mon mémoire, je ne connaissais pas le travail de M. Wyrouboff, et j'avais lu, dans les principaux traités de chimie, ainsi que dans les ouvrages spéciaux sur l'industrie des couleurs, que le bleu de Prusse était insoluble dans l'acide chlorhydrique.

M. Wyrouboff dit qu'il serait intéressant de soumettre à l'action du froid les solutions de bleu dans les mélanges HCl + alcools gras. J'y avais pensé tout d'abord et j'ai prié M. Claude de vouloir bien soumettre aux températures les plus basses des solutions à 20 gr. par litre. Dans tous les cas le résultat obtenu a été invariable : solidification de la solution sans changement de couleur.

Quand on ajoute une petite quantité d'eau aux solutions alcoo-

(1) *Bull. Soc. chim.*, 1902, t. 27, p. 696.
(2) *Ibid.*, 1902, t. 27, p. 940.

liques, le bleu de Prusse se précipite. M. Wyrouboff demande si la solution contient du chlorure ferrique.

J'ai repris entièrement cette question de la précipitation par l'eau, en opérant sur des bleus de Berlin, vendus comme purs par différents fabricants.

J'ai fait entrer en solution 0gr,500 de bleu dans 50 cc. de dissolvant; j'ai précipité par l'eau, lavé jusqu'à disparition de toute réaction acide et recueilli le précipité sur un filtre taré. Voici les résultats obtenus avec le même bleu :

Alcools employés.	Poids du bleu recueilli.
	gr
Isobutylique.....	0,487
Amylique.....	0,498
Propylique.....	0,480

La filtration a été fort difficile. Après le deuxième lavage, le bleu ne veut plus descendre et il est impossible, malgré plusieurs passages au filtre, d'obtenir un liquide de filtration parfaitement incolore. J'ai essayé l'usage de doubles filtres, l'adjonction d'une quantité connue de sulfate de baryte, sans obtenir de meilleurs résultats.

J'ai réussi à filtrer, sans aucune perte, en me mettant en milieu alcoolique dès le second lavage. Ce moyen très simple réussit parfaitement et si, dans des cas très rares, le premier liquide passe un peu bleu, il suffit d'attendre au lendemain : le bleu, en petite quantité, est réuni à la surface ou au fond et on le recueille facilement sur le filtre.

J'ai opéré alors sur des bleus de différents fabricants en employant toujours le même mélange dissolvant : acide chlorhydrique et alcool propylique, cet alcool ayant, sur l'alcool amylique, l'avantage de sa solubilité plus grande dans l'eau.

Voici les résultats que j'ai obtenus :

Marques.	Poids du bleu dissous.	Poids du bleu recueilli.	Bleu pur p. 100.
	gr	gr	
B.....	0,500	0,490	98.0
B.....	»	0,491	98.2
P.....	»	0,502	100.4
P.....	»	0,502	100.4
S.....	»	0,501	100.2
S.....	»	0,502	100.4
M.....	»	0,498	99.6
M.....	»	0,501	100.2

Ces résultats m'ont fait admettre qu'il était possible d'utiliser l'action des mélanges dissolvants comme procédé de dosage.

Les principales couleurs bleues contenant du bleu de Prusse sont les suivantes :

Bleu charron (bleu de Prusse et sulfate de baryte).
Bleu minéral (bleu de Prusse, kaolin et sulfate de baryte).
Bleu de Paris (bleu de Prusse et alumine).
Bleu fécule (bleu de Prusse et amidon).

Ces compositions ne sont pas absolues et peuvent varier avec les fabricants; mais, en résumé, on peut trouver, à coté du bleu pur, du sulfate de baryte, du carbonate de chaux, du sulfate de chaux, du kaolin, de l'alumine et de l'amidon.

J'ai préparé la série des mélanges suivants avec un ou plusieurs des corps cités ci-dessus :

		gr
N° 1.	Bleu de Prusse	1,400
	Sulfate de chaux	0,600
N° 2.	Bleu de Prusse	1,200
	Kaolin	0,800
N° 3.	Bleu de Prusse	1,000
	Amidon	1,000
N° 4.	Bleu de Prusse	0,550
	Sulfate de chaux	0,200
	Carbonate de chaux	0,200
	Kaolin	0,600
	Alumine	0,450
N° 5.	Bleu de Prusse	0,300
	Carbonate de chaux	1,700
N° 6.	Bleu de Prusse	0,250
	Sulfate de baryte	1,750
N° 7.	Bleu de Prusse	0,150
	Kaolin	0,400
	Sulfate de baryte	1,000
	Alumine	0,400
	Carbonate de chaux	0,050
N° 8.	Bleu de Prusse	0,060
	Sulfate de baryte	1,940

J'attaque 2 gr. de chacun de ces mélanges par 100 cc. de dissolvant; quand tout le bleu est entré en solution, j'amène à 200 cc.

Si la charge est passée en solution avec le bleu (cas du carbonate de chaux et de l'amidon, par exemple), je prends 100 cc. que je précipite par l'eau; le bleu seul est précipité. Si la charge est restée inattaquée, je filtre, recueille 100 cc. dans un ballon jaugé, et précipite par l'eau. Après lavages à l'eau et à l'alcool, jusqu'à disparition de réaction acide, je recueille le bleu sur un filtre taré. Je le pèse après séchage à l'étuve à 100°.

Voici les résultats que j'ai obtenus avec les mélanges dont j'ai donné la composition plus haut :

	Quantité de bleu introduite.	Quantité retrouvée.
N° 1	70.0 %	69.80 %
N° 2	60.0	60.30
N° 3	50.0	50.20
N° 4	27.5	27.45
N° 5	15.0	14.80
N° 6	12.5	12.30
N° 7	7.5	7.45
N° 8	3.0	2.70

J'ai employé la méthode pour l'analyse d'un bleu charron commercial et j'ai trouvé :

Humidité	0.22
Insoluble	94.82
Bleu de Prusse	4.30
	99.34

Résultat très acceptable si l'on considère que le sulfate de baryte naturel, qui constitue l'insoluble, contient toujours un peu de sulfate de chaux et d'oxyde de fer.

Remarques. — Quand on se trouve en présence de bleu contenant de l'alumine, la dissolution se fait beaucoup plus lentement. Si l'on prend, par exemple, 1^{gr},600 de bleu de Prusse et 0^{gr},400 d'alumine, il est impossible de faire entrer tout le bleu en solution avec 100 cc. de dissolvant, même en prolongeant fort longtemps l'ébullition. Au contraire, la dissolution est obtenue très facilement en remplaçant, dans les mêmes proportions, l'alumine par du sulfate de baryte, du kaolin, etc.

La quantité d'eau à ajouter pour obtenir la précipitation varie avec la richesse de la solution. J'ai été surpris de la quantité considérable d'eau nécessaire pour précipiter les solutions peu concentrées. C'est pourquoi j'ai déterminé, aussi exactement que

possible, la quantité d'eau nécessaire pour précipiter 50 cc. de solutions à différents titres.

Je résume les chiffres obtenus dans le tableau suivant :

Richesse de la solution.	Cent. cubes d'eau nécessaires.	Richesse de la solution.	Cent. cubes d'eau nécessaires.
0.1 %	79.0	0.7	14.5
0.2	46.5	0.8	12.5
0.3	26.5	0.9	11.0
0.4	23.5	1.0	8.0
0.5	20.5	1.5	5.5
0.6	17.0	2.0	2.5

Au fur et à mesure qu'on ajoute l'eau, la solution devient de plus en plus foncée, passe au rouge brun et enfin au vert foncé, immédiatement avant la précipitation du bleu. Ces changements de couleur, surtout avec les solutions un peu concentrées, gênent beaucoup pour saisir exactement le moment de la précipitation. La rapidité avec laquelle on introduit l'eau est également un facteur à considérer. Enfin, il est aussi à remarquer qu'une moindre quantité d'eau permet la précipitation plus lentement.

Si l'on construit une courbe, en portant en abcisses les richesses des solutions, et en ordonnées le nombre de cc. d'eau nécessaires à leur précipitation, on constate une chute très rapide pour les solutions à 0,1, 0,2 et 0,3 0/0. A partir de cette richesse, les variations deviennent très régulières.

Le liquide séparé du bleu précipité est incolore ou très légèrement verdâtre. En le concentrant, il passe au jaune. Quand tout l'alcool a été chassé par ébullition, le liquide, neutralisé presque complètement par le carbonate de soude, contient du chlorure ferrique, très nettement décélé avec le ferrocyanure et le sulfocyanure.

Les chiffres donnés plus haut, permettant d'admettre la précipitation complète du bleu, on ne peut guère attribuer la présence du fer dans la partie aqueuse qu'à deux causes : 1° à la présence de petites quantités de chlorure ferreux existant dans presque tous les bleus de Prusse; 2° à une décomposition par l'acide chlorhydrique d'une faible portion du bleu.

J'ai pu vérifier expérimentalement ces deux causes. Pour la première, il suffit d'épuiser par l'eau du bleu de Prusse : la partie aqueuse donne un faible précipité blanc avec le ferrocyanure; sinon avec tous les bleus commerciaux, du moins avec un grand nombre. Pour mettre en évidence la seconde cause, j'ai fait entrer quelques milligrammes de bleu en solution dans un grand excès

d'acide chlorhydrique ; la solution ne précipite pas par l'eau ; concentrée et neutralisée, le ferrocyanure et le sulfocyanure donnent les réactions caractéristiques des sels ferriques.

N° 70. — Nouveau procédé pour le dosage des corps halogènes dans les composés organiques (II). **Cas du chlore et du brome** ; par **MM. H. BAUBIGNY** et **G. CHAVANNE.**

Dans une note antérieure (*Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. **29**, p. 807) nous avons indiqué un procédé de dosage de l'iode dans les composés organiques, basé sur la destruction de la matière par le mélange sulfo-chromique, et la transformation de l'iode en acide iodique fixe, que par une réduction ultérieure en présence d'un sel d'argent, on ramène à l'état d'iodure d'argent insoluble.

Il était évident que le même mode de combustion pouvait être appliqué aux corps chlorés et bromés, mais il fallait alors recueillir le chlore et le brome, qui, ainsi que nous l'avons dit, sont mis en liberté même en présence d'un sel d'argent, et se dégagent en totalité sans subir la moindre oxydation. C'est l'étude d'un appareil approprié et de son bon fonctionnement qui nous a fait différer l'exposé de la méthode.

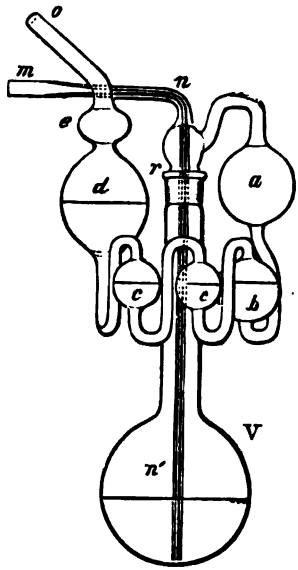
Cet appareil est constitué par un ballon *V* de 100 cc. de capacité environ, muni d'un col assez long (1) que ferme un bouchon rodé *r* portant deux tubes. L'un *mnn'* pénètre jusqu'à 4 à 5 mm. du fond du ballon et sert à l'arrivée du courant d'air qui, à la fin de l'opération, doit chasser les dernières traces de vapeurs de chlore et de brome, qu'au début le gaz carbonique formé entraîne avec lui dans le second tube par où se fait le dégagement gazeux. Ce second tube porte un condensateur à boules, genre Liebig *abcde*, garni d'une solution franchement *alcaline* de sulfite de sodium qui arrête le chlore et le brome. Ce condensateur est disposé de telle sorte qu'avec la forme incurvée qu'on lui a donnée, comme le montre le croquis, sa branche libre *oe* passe contre le tube *mn* auquel on peut le relier par une ligature.

En groupant ainsi toutes les pièces sous une forme ramassée et en donnant au verre une certaine épaisseur, on a un appareil solide et pratique qu'on peut secouer sans craindre aucune rupture.

(1) Cela pour éviter, pendant le cours de l'opération, toute projection du mélange sulfo-chromique jusque sur le bouchon à l'entrée du tube de dégagement.

Pour opérer, on verse dans le condensateur par l'orifice *o* la solution de sulfite alcalin (25 cc. environ) qu'on refoule ensuite dans toutes les boules par une légère insufflation et on ferme l'ex-

Appareil au tiers de grandeur (CHABAUD, constructeur).



V, ballon à réaction de 100 cc. de capacité environ, avec un col de 12 cm. de hauteur et 1^{cm},5 de diamètre intérieur; *mnn'*, tube plongeur de 1 mm. de diamètre intérieur et évasé à son entrée *m* à 3 ou 4 mm. pour pouvoir y adapter un bouchon

Condensateur. — Volumes des boules : *a*, soit 18 cc.; — *b*, soit 10 cc.; — *c*, soit 4 cc.; — *d*, soit 30 cc.; — *e*, soit 2 cc. Quant au jeu d'orgue, constitué par les boules *b* et *c* et les tubes les reliant, sa hauteur est de 4^{cm},5 et le diamètre intérieur des tubes de 3^{mm},5 à 4 mm.

Le tube *oe* a comme longueur 6 cm., et comme diamètre intérieur 6^{mm},5. — La boule e et l'inclinaison du tube *oe* ont pour but d'empêcher la projection hors du condensateur des gouttelettes liquides lancées par les bulles gazeuses à leur sortie de la solution alcaline.

trémité extérieure *m* du tube *nn'* par un petit bouchon. D'autre part, dans le ballon *V* on introduit de 30 à 40 cc. d'acide SO^4H^2, 1 gr. à 1^{gr},5 de Ag^2SO^4 (1) et de 8 à 10 gr. de $Cr^2O^7K^2$ par un

(1) Pour les composés *bromés*, l'addition du sel d'argent n'est pas nécessaire, parce qu'il ne se forme pas de bromure de chromyle, l'acide HBr primitivement formé étant détruit instantanément avec mise en liberté du brome. Pour les corps *chlorés*, au contraire, la présence de l'argent est indispensable; sinon

entonnoir à large douille, toute trace de bichromate sur le rodage pouvant nuire à la fermeture, et on chauffe en agitant pour dissoudre les sels dans l'acide. Après refroidissement du mélange sulfo-chromique, on y laisse tomber la substance pesée et on ferme aussitôt, la fermeture du rodage étant assurée par une goutte d'acide sulfurique avec laquelle on l'a mouillé préalablement.

Comme pour les dérivés iodés, certains des dérivés chlorés ou bromés s'attaquent déjà à la température ordinaire, parfois même il y a lieu de ralentir l'action par immersion du ballon dans l'eau froide et de ne chauffer qu'à la fin pour assurer la destruction complète de la matière organique. Avec d'autres corps, l'action ne commence qu'à chaud, mais toujours on doit procéder à la combustion de façon beaucoup moins rapide qu'avec les composés iodés, afin d'éviter un dégagement gazeux trop tumultueux à travers le condensateur. En moyenne, la durée de la combustion est de 30 à 40 minutes.

Pour chauffer, on emploie un bain de paraffine dont on élève progressivement la température jusqu'à 135-140° et dans lequel baigne le ballon *V* suspendu à un support à l'aide d'une corde retenant le col *V* du ballon par un nœud coulant. Avec ce dispositif, l'appareil est très maniable et peut être agité en tous sens, comme lorsqu'on effectue le mélange de la matière avec l'acide sulfo-chromique.

Quand la combustion paraît terminée, ce qu'indique le ralentissement du dégagement gazeux, on retire le bouchon en *m* et on relie le tube à une trompe soufflante dont un robinet règle le débit. La hauteur donnée au tube *nn'* est suffisante pour empêcher pendant cette manipulation le reflux du liquide hors du ballon par le fait de la petite pression intérieure. En quelques minutes, les dernières traces de Cl et Br sont entraînées dans le sulfite alcalin. On ouvre alors l'appareil et on lave le bas du tube *nn'* en recueillant l'eau de lavage si on a à procéder aussi à un dosage d'iode, demeuré sous forme d'acide iodique dans le mélange chromique (1).

l'acide HCl produit donne du chlorure de chromyle (c'est le mode de préparation) qui se dépose en partie dans le col du ballon et l'analyse est impossible. En présence d'un sel d'argent, il se produit d'abord du AgCl, qui, par l'action oxydante du mélange, dégage Cl, qui n'agit pas dans ces conditions sur l'acide CrO^3, et on échappe ainsi à la formation du CrO^2Cl^2. — Ag^2SO^4 doit être préféré à $AgNO^3$ dont l'acide se volatiliserait et irait détruire la solution alcaline du condensateur.

(1) Pour tout ce qui concerne le dosage de l'iode, on se reportera à notre première note. Nous ajouterons seulement que si, lors de l'oxydation des substances iodées en vase ouvert, il n'y a aucun inconvénient à porter la tempé-

Le tube *nn'* est ensuite introduit dans une fiole conique de Bohême assez haute pour qu'il puisse y entrer complètement ainsi que la partie inférieure du bouchon rodé *r*, et on souffle par l'orifice *o*, pour refouler tout le liquide alcalin dans la fiole. Le lavage du condensateur s'effectue par le même mode de déplacement de l'eau introduite à cet effet par l'orifice *o* (30 à 40 cc. à chaque fois) et après 3 à 4 opérations similaires il n'y reste plus trace de Cl ou de Br, ainsi que nous nous en sommes assurés à diverses reprises. On termine en rinçant l'extrémité inférieure *n'* du tube lorsqu'on le retire du vase de Bohême.

Pour doser le Cl ou le Br, on ajoute au liquide alcalin un léger excès de $AgNO^3$, on acidifie par l'acide nitrique et on porte à l'ébullition jusqu'à redissolution complète de la petite quantité d'argent métallique, due à l'action réductrice du gaz sulfureux sur l'excès de nitrate d'argent. L'analyse peut alors se terminer par pesée directe en recueillant le précipité ou, si l'on a eu soin d'employer un volume donné d'une solution titrée d'argent, par voie volumétrique à l'aide d'un sulfocyanate alcalin en présence d'une trace d'alun ferrique.

Par rapport aux méthodes connues, le mode d'attaque par le mélange sulfochromique présente donc l'avantage : 1° d'une pratique analytique rapide; 2° dans le cas des dérivés bromo- et chloro-iodés, d'effectuer la séparation des deux éléments halogènes et de permettre le dosage de l'iode d'une part, de chlore ou du brome de l'autre; 3° pour les composés iodés, de présenter une supériorité incontestable sur le procédé à la chaux dont nous avons déjà signalés les ennuis dès le début.

Par contre, elle est difficilement applicable avec les corps aisément volatils, à moins qu'ils ne soient détruits à froid ou d'opérer en vase clos.

Pour être complets, nous ajouterons que parmi les nombreux corps, sur lesquels nous avons controlé la méthode, nous avons

rature du mélange sulfo-chromique jusqu'à 150-160°, — parce que le temps de chauffe n'a qu'une durée de quelques instants, — nous avons reconnu qu'il en est tout autrement si on l'y maintient 25 à 30 minutes, temps que comporte une combustion dans notre appareil fermé; cela, parce qu'à la longue, au-dessus de 135-140°, la décomposition de l'acide chromique en présence de l'acide sulfurique s'accentue trop rapidement du fait même de cette haute température et qu'il se forme un composé insoluble (probablement un chromosulfate de chrome) lorsqu'on étend d'eau. On est donc obligé de filtrer avant de doser l'iode, et comme ce précipité est très fin et retenu difficilement par les filtres, l'opération se complique d'autant. Cette observation, bien entendu, n'a d'intérêt que si l'on avait un dosage d'iode à faire, puisque le chlore et le brome distillent.

cependant éprouvé un échec, c'est avec le parabibromobenzène. L'attaque commence très régulièrement et se poursuit normalement pour se ralentir à la fin en laissant un grain d'une matière solide bromée de 6 à 8 ou 10 milligr., inattaquable même en employant un excès de mélange chromique, en prolongeant l'action trois à quatre fois plus de temps qu'à l'ordinaire ou encore en portant la température jusqu'à 160-170° pendant quelques minutes, de là un écart de plus de 1 0/0 pour la teneur trouvée en brome; il en a été de même pour les trois produits d'origine différente avec lesquels nous avons opéré.

Le chloranile, $C^6Cl^4O^2$, dérivé biparahalogéné, a présenté une tendance du même genre, mais à un degré bien moindre, car la combustion a pu être achevée sans excéder 135°, et si l'analyse a donné comparativement au résultat fourni par la méthode de Carius (1) un léger déficit, nous l'attribuons au fait que le chloranile se sublimant facilement, une petite quantité du produit aura échappé à l'action du mélange sulfochromique pendant le temps de l'oxydation; nous n'en voulons pour preuve que les résultats fournis par les combustions des composés di-acylés de l'hydroquinone tétrachlorée que nous devons à l'obligeance de M. Bouveault et dérivés du chloranile.

Mais cette singularité disparait si le produit para substitué renferme de l'iode; la méthode redevient régulière comme pour tous les corps iodés ainsi que le prouvent les combustions du parabromo-iodo et parachloro-iodobenzène. Pour ce dernier l'attaque commence même à température peu élevée.

Nous donnons ici à titre d'exemples plusieurs des résultats que nous avons obtenus.

1° Acide 1.4-bromobenzoïque $C^6H^4Br\text{-}CO^2H$:

Mat. empl. 0gr,3357 — AgBr obt. 0gr,3142 — Br % { Calculé... 39.80 / Trouvé... 39.82

2° Camphre bromé $C^{10}H^{15}BrO$:

Mat. empl. 0gr,2902 — AgBr obt. 0gr,2364 — Br % { Calculé... 34.63 / Trouvé... 34.65

3° 2.5-Bibromoadipate diéthylique $C^4H^6Br^2(CO^2\text{-}C^2H^5)^2$:

Mat. empl. 0gr,2755 — AgBr obt. 0gr,2880 — Br % { Calculé... 48.01 / Trouvé... 48.08

4° 1.4-Bibromonaphtalène $C^{10}H^6Br^2$:

Mat. empl. 0gr,3118 — AgB. obt. 0gr,4104 — Br % { Calculé... 55.94 / Trouvé... 56.01

(1) Employée à titre de contrôle pour établir le degré de pureté du chloranile, qu'on obtient difficilement pur et exempt du dérivé trichloré $C^6HCl^3O^2$.

5° 1.2-Bibromoanthraquinone $C^{14}H^6Br^2O^2$:

Mat. empl. 0gr,2759 — AgBr obt. 0gr,2827 — Br % { Calculé... 43.71 / Trouvé... 43.61

6° 1.4-Bibromobenzène $C^6H^4Br^2$:

Mat. empl. 0gr,3280 — AgBr obt. 0gr,513 — Br % { Calculé... 67.80 / Trouvé... 65.54

Résidu bromé non brûlé 0gr,0053 après 1 h. 1/2 à 130-140°.

7° 1.4-Iodobromobenzène C^6H^4IBr :

Mat. empl. 0gr,2830.. { AgBr obt. 0gr,2070 — Br % { Calculé... 28.27 / Trouvé... 28.30 ; AgI obtenu 0gr,2572 — I % { Calculé... 44.88 / Trouvé... 44.67

8° 1.4-Iodochlorobenzène C^6H^4ICl :

Mat. empl. 0gr,3081.. { AgCl obt. 0gr,2290 — Cl % { Calculé... 14.88 / Trouvé... 14.89 ; AgI obtenu 0gr,3734 — I % { Calculé... 53.25 / Trouvé... 53.09

9° Hydrate de chloral $CCl^3CH(OH)^2$:

Mat. empl. 0gr,3350 — AgCl obt. 0gr,8690 — Cl % { Calculé... 64.35 / Trouvé... 64.17

10° 2-Benzoyl-4-valérolactone-5-chloré $C^6H^5\text{-}CO\text{-}CH\text{-}CH^2\text{-}CH\text{-}CH^2Cl$ (CO——O) :

Mat. empl. 0gr,2878 — AgCl obt. 0gr,1720 — Cl % { Calculé... 14.90 / Trouvé... 14.81

11° Chloranile $C^6Cl^4O^2$:

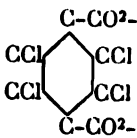
a) Dosage à la chaux.

Mat. empl. 0gr,3022 — AgCl obt. 0gr,6915 — Cl % { Calculé... 57.72 / Trouvé... 56.62

b) Dosage au mélange sulfochromique.

Mat. empl. 0gr,2738 — AgCl obt. 0gr,6215 — Cl % Trouvé... 56.16

12° Didécanoyltétrachlorohydroquinone



a) Dosage par procédé Carius à 200°.

Mat. empl. 0gr,238 — AgCl obt. 0gr,2417 — Cl % { Calculé... 25.54 / Trouvé... 25.12

b) Dosage par mélange sulfochromique.

Mat. empl. 0gr,2969 — AgCl obt. 0gr,2999 — Cl % Trouvé... 24.99

13° Dichloracétate d'éthyle $CHCl^2\text{-}CO^2C^2H^5$:

Mat. empl. 0gr,4024 — AgCl obt. 0gr,7380 — Cl 0/0 { Calculé... 44.58 / Trouvé... 44.73

N° 71. — Formation des composés terpéniques dans les organes chlorophylliens;

par **MM. Eug. CHARABOT** et **Alex. HÉBERT.**

Suivant l'heureuse expression de Dehérain, la feuille est le laboratoire dans lequel s'effectue la synthèse des principes immédiats de la plante. Il est bien certain, en effet, que ces principes ont leur origine là où l'anhydride carbonique est assimilé. Mais la molécule de substance organique formée dans l'appareil chlorophyllien n'y demeure pas indéfiniment, elle circule dans la plante tout en subissant des métamorphoses successives dont il est souvent difficile de préciser la nature. Aussi peut-on se demander si les composés terpéniques prennent naissance dans les parties chlorophylliennes ou bien s'ils ne se forment que plus tard dans d'autres organes par suite de l'évolution chimique de substances qui, elles seulement, auraient été, dans ce cas, produites par les organes verts.

Il est presque superflu de faire remarquer que la présence d'une huile essentielle dans la feuille ne prouve nullement qu'elle y ait pris naissance; cette huile essentielle pourrait, en effet, s'y être rendue venant d'un autre point de l'organisme végétal.

I

Nous avons envisagé ce problème de la détermination des organes dans lesquels prennent naissance les composés terpéniques, et adopté la méthode suivante de travail. Un lot de plantes a été divisé en deux parties, l'une réservée à des sujets devant servir de témoins, l'autre renfermant des plantes auxquelles nous avons toujours enlevé les inflorescences au fur et à mesure de leur formation, opération qu'il a été nécessaire de renouveler tous les jours au moment de la floraison.

Nous avons distillé séparément : 1° les plantes dont les inflorescences avaient été constamment supprimées; 2° les plantes témoins en ayant soin d'en retirer les inflorescences, mais seulement au moment de l'expérience. Si l'huile essentielle se forme dans les organes chlorophylliens, les feuilles et tiges de la plante systématiquement privée de ses inflorescences en renfermeront une quantité plus grande que les parties correspondantes de la plante témoin. Si les inflorescences fournissent de l'essence aux organes verts, c'est l'inverse qui se produira.

Pour se prêter avantageusement à ces expériences, la plante

devait donner des inflorescences riches en produits odorants. En effet, de nouvelles inflorescences se forment assez souvent et quelle que soit la rapidité avec laquelle on les écarte, on n'évite jamais une circulation des composés terpéniques qui a pour effet de rendre moins notables les différences à observer. La menthe poivrée (*Mentha piperita*) répond à ce desideratum; aussi a-t-elle été choisie pour nos recherches.

Les plantations ont été effectuées au mois de mars 1903. Un prélèvement de plantes a été fait le 20 juillet au moment où, les inflorescences commençant à se former, nous avons écarté celles-ci pour la première fois dans le lot choisi à cet effet. Le 6 août, nous avons fait une nouvelle prise d'échantillons à la fois dans le lot affecté aux plantes témoins et dans celui réservé aux plantes dont les inflorescences avaient été soigneusement écartées au fur et à mesure de leur formation.

Faisons connaître l'état d'hydratation des plantes ainsi prélevées :

	20 juillet. (Date de la première destruction des inflorescences.)		6 août. I. *Plantes témoins.*		6 août. II. *Plantes systématiquement privées de leurs inflorescences.*	
	Eau.	Matière sèche.	Eau.	Matière sèche.	Eau.	Matière sèche.
Racines.....	74.0 %	26.0 %	70.3 %	29.7 %	70.6 %	29.4 %
Tiges.....	74.2	25.8	69.0	31.0	72.1	27.9
Feuilles.....	77.9	22.1	73.5	26.5	70.9	29.1
Inflorescences.....	70.0	30.0	75.3	24.7	»	»
Plante entière (infl. exceptées).....	75.2	24.8	70.7	29.3	71.8	28.5

En déterminant, le 6 août, le poids de l'unité d'organe d'une part chez les plantes témoins, d'autre part chez les plantes constamment débarrassées de leurs inflorescences, nous avons obtenu les résultats consignés dans le tableau suivant :

	Plantes témoins.	Plantes systématiquement privées de leurs inflorescences.
	gr	gr
Poids de racine correspondant à une feuille.	0,037	0,047
— de tige correspondant à une feuille...	0,043	0,070
— d'une feuille.....	0,030	0,038
— d'inflorescence corresp. à une feuille.	0,037	»

La plante systématiquement privée de ses inflorescences demeure un peu plus hydratée que la plante témoin : la différence provient de ce que la tige de la première renferme une plus grande proportion d'eau que celle de la seconde; c'est l'inverse qui a lieu pour la feuille. L'élimination des inflorescences a aussi pour effet de favoriser l'accroissement de la tige par rapport aux autres organes, résultat conforme à celui observé par M. Berthelot (1) avec d'autres plantes.

Ces faits étant acquis, nous allons exposer ceux qui présentent le plus d'intérêt en ce qui concerne le problème du lieu d'origine des composés terpéniques chez la plante. Nous avons extrait, le 6 août 1903, l'huile essentielle : 1° des plantes témoins dont nous avons séparé les inflorescences au moment de l'expérience; 2° des inflorescences de ces plantes témoins; 3° des plantes dont les inflorescences avaient été détruites régulièrement dès leur formation. Voici les résultats que nous avons obtenus, en réunissant dans chaque opération à l'essence qui se sépare spontanément des eaux de distillation l'essence extraite de ces eaux au moyen de l'éther de pétrole.

		Plantes témoins : $7^{kg},4$.		Plantes systématiquement privées de leurs inflorescences (tiges et feuilles) $4^{kg},7$.
		Parties vertes (tiges et feuilles) $4^{kg},5$.	Inflorescences $2^{kg},9$.	
		gr	gr	gr
Poids d'essence		8,26	13,00	9,38
Rendement p. 100 de plante	fraîche.	0,1833	0,4482	0,1997
	sèche..	0,629	1,815	0,705

En rapportant les résultats à l'unité d'organe, nous trouvons :

Poids d'essence contenu dans une feuille et dans le poids de tige correspondant à une feuille.	
Plante témoin.	Plante systématiquement privée d'inflorescences.
$0^{mgr},134$	$0^{mgr},216$

Nous voyons donc que *les parties vertes des plantes témoins renferment à la fois une proportion d'essence moindre et un poids absolu d'essence plus faible que les parties correspondantes de la plante dont on a écarté les inflorescences au fur et à mesure de la formation de celles-ci.*

En d'autres termes, la suppression des inflorescences entraîne une accumulation de composés terpéniques dans les organes chlo-

(1) Berthlot, *Chimie végétale et agricole*, t. 2, p. 44.

rophylliens. Cette accumulation est-elle due à un arrêt dans la circulation, ou bien à l'exagération du développement des organes produisant le plus d'essence ? En nous reportant aux résultats numériques transcrits plus haut, nous constatons que la suppression continue des inflorescences a pour effet d'exagérer le développement des tiges par rapport aux feuilles. MM. Berthelot et André avaient fait une observation analogue. Or, dans la feuille on trouve plus d'essence que dans la tige; il en résulte que l'on ne peut pas attribuer au développement excessif de tel ou tel organe l'accroissement que subit la quantité d'essence contenue dans la plante privée d'inflorescences. Un semblable accroissement est donc dû à ce fait que, *l'essence ne pouvant plus s'écouler dans les inflorescences, demeure dans les parties vertes où elle a pris naissance.*

Pour compléter cette première partie de nos recherches, faisons connaître la composition des diverses huiles essentielles dont il vient d'être question :

	Plantes témoins. Essence extraite		*Plantes systématiquement privées de leurs inflorescences.*
	des feuilles et tiges.	des inflorescences.	Essence des feuilles et tiges.
Pouvoir rotatoire ($l = 100^{mm}$)...	−12°40′	+19°44′	−10°40′
Éthers (en acétate de menthyle).	18.1 %	7.0 %	19.6 %
Menthol combiné	14.3	5.5	15.4
Menthol libre.....	31.7	15.6	28.0
Menthol total.....	46.0	21.1	43.4
Menthol combiné / Menthol total	31.1 / 100	26.1 / 100	35,5 / 100
Menthone.....	»	21.7	»

Les résultats de ces analyses confirment une fois de plus les conclusions formulées antérieurement par l'un de nous au sujet de la formation active des éthers dans les parties vertes et de la menthone dans les inflorescences ; nous n'insisterons plus sur ces faits, mais nous ferons remarquer que l'éthérification du menthol a été, dans la plante constamment débarrassée de ses inflorescences, plus active que dans les parties correspondantes de la plante témoin. Dans un prochain mémoire, l'un de nous montrera, en collaboration avec M. Laloue, que l'éthérification des alcools est particulièrement complète chez la tige; c'est donc au fait du développement notable de la tige chez la plante privée de ses inflorescences qu'il paraît y avoir lieu d'attribuer l'activité de l'éthérification chez cette plante.

Nous avons voulu vérifier l'exactitude avec laquelle a été déterminée la proportion d'essence dans chacun des lots de plantes étudiés, exactitude dont dépend celle des conclusions les plus importantes de notre travail. Pour cela nous avons distillé un lot de plantes témoins sans en séparer les inflorescences ; nous avons analysé l'essence et comparé les résultats ainsi obtenus directement à ceux déduits de la connaissance des rendements des parties vertes et des inflorescences, et de la composition des essences de ces divers organes. Les deux séries de nombres trouvés ont parfaitement concordé.

II

Nous venons de voir que les organes chlorophylliens fournissent des composés terpéniques aux inflorescences. Pour corroborer cette conclusion, il importait de préciser davantage encore le rôle des parties vertes de la plante dans la formation des matières odorantes, en étudiant comparativement la production de ces matières chez les plantes cultivées à l'ombre et chez les mêmes plantes ayant vécu en pleine lumière.

Une plantation de menthe poivrée fut faite au début du mois de mars 1903. Le 10 mai, une certaine surface de terrain fut protégée complètement contre les rayons solaires. Une partie seulement des pieds privés de lumière résista, mais la floraison ne se produisit pas. D'ailleurs, la plante ne se développa que très médiocrement. Le 6 août, les plantes témoins et les plantes cultivées à l'ombre furent soumises à la distillation. Avant d'indiquer les résultats de l'extraction des matières odorantes, faisons connaître l'état d'hydratation des diverses plantes soumises à l'étude.

	10 mai. (Date de la couverture des plantes.)		6 août. I. *Plantes témoins* (ayant vécu à la lumière).		6 août. II. *Plantes ayant poussé à l'ombre.*	
	Eau.	Matière sèche.	Eau.	Matière sèche.	Eau.	Matière sèche.
Racines.....	76.1 %	23.9 %	70.3 %	29.7 %	70.0 %	30.0 %
Tiges.....	80.5	19.5	69.0	31.0	78.8	21.2
Feuilles.....	74.7	25.3	73.5	26.5	78.5	21.5
Inflorescences.....	»	»	75.3	24.7	»	»
Plante entière (infl. exceptées).....	76.6	23.4	70.7	29.3	77.2	22.8

La plante ayant poussé à l'ombre renferme une proportion d'eau notablement plus grande que la plante venue en pleine lumière, observation identique à celle de M. Berthelot (1).

Voici le poids d'une feuille et celui des autres organes correspondant à une feuille, d'une part chez la plante cultivée à la umière, d'autre part chez la plante cultivée à l'ombre.

	6 août. Plante cultivée à la lumière.	6 août. Plante cultivée à l'ombre.
	gr	gr
Poids de racine correspondant à une feuille.....	0,037	0,011
— de tige correspondant à une feuille.....	0,043	0,034
— d'une feuille.....	0,080	0,026
— d'inflorescence correspondant à une feuille..	0,087	»

L'extraction de l'huile essentielle a été effectuée, avons-nous dit, le 6 août. Les plantes cultivées à l'ombre ne portant pas d'inflorescences, nous les avons comparées aux plantes témoins dont nous avons écarté les inflorescences au moment de leur distillation. L'huile essentielle que retient en dissolution l'eau de distillation a été extraite au moyen de l'éther de pétrole et ajoutée à celle qui s'est décantée.

		Plantes témoins (cultivées à la lumière) : 7ᵏᵍ4. Parties vertes. 4ᵏᵍ,5.	Inflorescences. 2ᵏᵍ,9	Plantes cultivées à l'ombre : 1ᵏᵍ,85.
		gr	gr	gr
Poids d'essence.....		8,26	13,00	1,344
Rendement p. 100 de plante	fraîche....	0,1833	0,4482	0,0726
	sèche.....	0,629	1,815	0,320

Rapportons les résultats à l'unité d'organe :

Poids d'essence contenue dans une feuille et dans le poids de tige correspondant à une feuille : chez la plante cultivée à la lumière.	chez la plante cultivée à l'ombre.
0ᵐᵍʳ,134	0ᵐᵍʳ,044

Donc *l'obscurité a réduit considérablement à la fois la proportion centésimale et le poids absolu d'essence contenus dans la plante.* L'exactitude de ce fait se trouve établie même en négligeant l'essence versée dans les inflorescences. Il en résulte que *la lumière favorise nettement la formation des composés terpéniques.*

(1) BERTHELOT, *Comptes rendus*, t. 128, p. 139.

L'huile essentielle extraite des plantes cultivées à l'ombre renfermait 17,3 0/0 d'éthers du menthol, au lieu de 18,1 0/0, proportion d'éthers contenue dans l'essence des parties vertes des plantes ayant vécu à la lumière.

Conclusions. — Résumons les principales conclusions qui se dégagent des recherches dont nous venons de donner les détails.

L'élimination systématique et complète des inflorescences produit un accroissement manifeste de la tige, et en ce qui concerne l'essence, une augmentation aussi bien de sa proportion centésimale que de son poids absolu dans les parties vertes.

On voit que l'essence ne pouvant plus s'écouler dans les inflorescences demeure dans les parties vertes où elle s'est formée le plus abondamment. Il en résulte que *les organes chlorophylliens fournissent des composés terpéniques aux inflorescences.*

L'importance du rôle des organes verts dans la formation des matières odorantes de nature terpénique s'affirme encore lorsqu'on examine l'influence de la lumière sur ce phénomène. On constate, en effet, que l'*obscurité réduit considérablement à la fois la proportion centésimale et le poids absolu d'essence contenus dans la plante.*

Cet ensemble de faits démontre non seulement que les organes verts constituent le siège important de la formation des composés terpéniques, mais encore que cette formation est en relation directe avec la fonction essentielle accomplie par ces organes, dont le principal au point de vue chlorophyllien est constitué par la feuille. En étudiant la distribution de quelques substances organiques dans le géranium, M. Laloue et l'un de nous (1) ont constaté que l'huile essentielle se trouve exclusivement localisée dans la feuille. Voilà donc un cas où la feuille seule paraît intervenir dans la formation des composés odorants. Ce faisceau d'observations converge donc vers la conclusion qui tend à faire envisager la feuille comme le siège le plus important de la formation des composés terpéniques.

Il convient d'ajouter que nos observations s'étendent jusqu'ici exclusivement aux composés terpéniques et non pas aux composés odorants en général qui, on le sait, ont des représentants dans les groupes de corps les plus divers.

Nous devons également bien insister sur ce point que nos recherches ne démontrent nullement que la totalité des composés terpéniques de l'inflorescence ait été fournie par la feuille, nos

(1) Charabot et Laloue, *Bull. Soc. chim.* (3), t. **29**, p. **838**.

conclusions visent simplement une portion de ces composés. Tout porte à croire, d'ailleurs, que les inflorescences qui comprennent aussi des parties chlorophylliennes contribuent dans une certaine mesure à la formation des substances odorantes du groupe terpénique.

N° 72. — Y a-t-il de la glycérine libre dans le sang normal ? par M. A. MOUNEYRAT.

Au cours de recherches que je poursuis sur la localisation des matières grasses dans l'organisme j'ai voulu, pour étudier la loi de désassimilation de ces substances, faire des dosages de glycérine dans le sang par la méthode d'entraînement à la vapeur d'eau proposée par M. Nicloux (*Journ. de Physiol. et Pathol. gén.*, 15 septembre 1903, p. 803 et suiv.). Mais dans ces recherches je me suis bien vite aperçu que cette méthode ne permettait pas, contrairement à ce qu'avait fait cet auteur, d'affirmer qu'il y a de la glycérine libre dans le sang normal.

Dans la présente note je réunirai, en les complétant sur certains points, les objections que j'ai déjà présentées sur ce sujet.

Tout d'abord, voici l'expérience sur laquelle s'est basé M. Nicloux pour établir la présence de la glycérine libre dans le sang normal (voir journal déjà cité) :

« On porte à l'ébullition, dans une grande capsule tarée, 2500 cc. d'eau distillée. On ajoute alors 62cc,5 d'acide acétique à 1 0/0 en poids, puis on porte le contenu de nouveau de la capsule à l'ébullition 250 cc. de sang normal. La précipitation des matières albuminoïdes s'effectue. On filtre dans un flacon taré. On trouve successivement :

Poids du liquide et du précipité : P	2440gr
— filtré : P'	2100

La précipitation est excellente, le liquide est clair, presque incolore, légèrement jaunâtre sous une très grande épaisseur. Cette énorme quantité de liquide est soumise à l'évaporation au bain-marie. Le volume devient alors 624 cc. Le 1/2 de ce volume est soumis successivement à la distillation et à l'entraînement en suivant la technique indiquée (*Journ. de Physiol. et Pathol. gén.*, 15 septembre 1903, p. 810, entraînement à la vapeur d'eau dans le vide de la trompe à mercure). Ce volume D + E (liquide de distillation et d'entraînement) oscille entre 275 et 350 cc. Le volume total réuni pour ces onze opérations restantes est de 3,685 cc.

On concentre ces 3,635 cc. dans un ballon jusqu'à 65 cc., le liquide est légèrement coloré. On le soumet à une nouvelle distillation et à un nouvel entraînement. On a D + E = 310 cc. On concentre 310 cc. jusqu'à 37 cc. On détermine combien de cent. cubes de solution de bichromate de potasse sont réduits par ces 37 cc. additionnés de 40 cc. d'acide sulfurique pur et concentré. »

Comme on le voit, on se sert ici de la méthode de dosage de la glycérine déjà indiquée et employée par divers auteurs allemands : Legler, Fresenius (*Zeit. anal. Ch.*, t. 27, p. 516); Cross Bevan (*ibid.*, t. 27, p. 517); Planchon (*ibid.*, t. 28, p. 356); Hehner (*ibid.*, t. 27, p. 518; t. 28, p. 362); méthode qui consiste à déterminer la quantité d'acide carbonique produit et d'oxygène consommé dans l'oxydation. Mais, au lieu d'ajouter, comme le faisaient les auteurs allemands, un excès de bichromate qu'on dose ensuite, M. Nicloux détermine directement la quantité de bichromate ajouté; le terme de l'oxydation étant indiqué par le virage de la solution du vert bleu au vert jaune.

En opérant ainsi, cet auteur a trouvé que le rapport $\frac{CO^2}{O^2}$ de l'acide carbonique produit à l'oxygène consommé dans l'oxydation complète de ces 37 cc. était égal à celui qu'aurait donné, dans les mêmes conditions, $3^{mgr},8$ de glycérine. En présence de ce résultat il a conclu qu'il y avait de la glycérine libre dans le sang normal. M. Nicloux a répété cette expérience en exécutant l'entraînement à la vapeur d'eau en milieu alcalin, et, chose singulière, que l'entraînement à la vapeur soit fait en milieu acide ou alcalin, cet auteur arrive toujours à conclure que le produit entraîné est de la glycérine.

Une telle affirmation est prématurée. On ne peut pas, en se basant sur l'expérience précédente, affirmer l'existence de la glycérine libre dans le sang normal, et cela pour plusieurs raisons :

1° Il aurait fallu démontrer tout d'abord que, parmi tous les corps organiques que renferme le sang, corps organiques réduisant le bichromate de potasse sulfurique, seule la glycérine était entraînée à la vapeur d'eau.

Autrement dit, il aurait fallu démontrer que la solution qui réduit le bichromate de potasse et qui fournit la valeur du rapport $\frac{CO^2}{O^2}$ ne renferme que de la glycérine et qu'aucun autre corps ne coopère à la réduction. Car on conçoit que s'il y a plusieurs corps organiques dans cette solution, il peut se faire que le coefficient

d'oxydation de ce mélange corresponde à celui de la glycérine sans qu'il y ait trace de ce corps dans la solution ;

2° La valeur du rapport $\frac{CO^2}{O^2}$ n'est pas connue avec assez de rigueur ; l'oxygène consommé est déterminé par un virage de la solution du vert bleu au vert jaune, virage qui permet à peine d'apprécier le 1/10 de mgr. Or, dans une analyse portant sur 3 ou 4 mgr. de substance, la détermination exacte du 1/10 de mgr. est de toute nécessité.

En admettant même que l'analyse, par la détermination du rapport $\frac{CO^2}{O^2}$ soit au moins aussi exacte qu'une analyse élémentaire (ce qui n'est pas), cela revient à répondre de la composition centésimale d'un corps en faisant porter l'analyse sur 3 ou 4 mgr. de ce corps. Dans les analyses élémentaires, en effet, où l'on procède par pesée, où l'on connaît le poids du corps que l'on soumet à l'analyse, où l'on a au préalable vérifié qu'on avait affaire à une espèce chimique définie, la composition centésimale de ce corps est déduite du poids de CO^2 et de H^2O provenant d'au moins $0^{gr},15$ ou $0^{gr},20$ de matière, c'est-à-dire d'un poids 50 fois plus fort que celui d'où l'on est parti dans les expériences sur la glycérine.

On le voit, dans les expériences de M. Nicloux on opère sur trop peu de substance, on ignore si elle est pure et l'on ne détermine pas exactement la valeur du rapport $\frac{CO^2}{O^2}$, si bien que de sa valeur l'on ne peut tirer aucune conclusion solide ;

3° Il aurait fallu démontrer que dans le sang il n'existe aucun corps susceptible de fournir, par hydrolyse, de la glycérine.

M. Nicloux nous dit avoir fait des expériences de contrôle dans lesquelles il faisait ajouter à une grande quantité de sang de la glycérine, glycérine qu'il retrouvait toujours. Je ferai tout de suite remarquer que cette expérience n'est pas complète au point de vue du contrôle.

Pour avoir en effet un contrôle concluant il eût fallu, si la chose était possible, prendre du sang débarrassé de sa glycérine (s'il y en a) et rechercher si ce sang, soumis aux manipulations indiquées, entraînement à la vapeur d'eau, ne fournit aucun corps réducteur.

Cette expérience que j'ai tout d'abord effectuée, en tournant la difficulté, va nous montrer de suite que dans les recherches rapportées plus haut l'on a compté en glycérine des corps qui n'en

sont pas. Cette expérience est basée sur l'insolubilité de la glycérine dans l'éther pur (voir plus loin) et la solubilité dans le dissolvant de corps entrainables à la vapeur d'eau, contenus dans le sang et réduisant le bichromate de potasse sulfurique.

240 cc. de sérum de bœuf sont versés dans 2,400 cc. d'eau distillée bouillante additionnée de 60 cc. d'acide acétique à 1 0/0 en poids. La précipitation des matières albuminoïdes effectuée, on filtre et on concentre le filtrat au bain-marie jusqu'à 500 cc., on laisse refroidir, on place dans une grande ampoule à décanter (absolument propre) le liquide que l'on épuise, par 3 fois, par 450 cc. d'éther. L'on obtient ainsi environ 1,300 cc. de solution éthérée qu'on lave 2 fois par 500 cc. d'eau distillée. On distille l'éther au bain-marie, on en chasse les dernières traces en chauffant dans le vide quelques instants à 100°, puis on entraîne à la vapeur d'eau dans le vide jusqu'à ce qu'on ait recueuilli 620 cc. de liquide. On concentre au bain-marie jusqu'à 20 cc. On trouve que cette solution réduit $0^{cc},85$ de la solution de bichromate à $9^{gr},5$ 0/00.

J'ai répété cette expérience en alcalinisant par un peu d'eau de chaux le contenu du ballon de l'expérience précédente avant de le soumettre à l'action de la vapeur d'eau; j'ai recueilli 870 cc. de liquide, lesquels concentrés à 20 cc., et additionnés de 21 cc. d'acide sulfurique pur et concentré, ont réduit $0^{cc},6$ de la solution de bichromate à $9^{gr},5$ 0/00.

Afin de rendre ces expériences exemptes de toute attaque, j'ai vérifié si l'éther serait susceptible d'entraîner la glycérine qui pourrait se trouver dans les 500 cc. de sérum sanguin concentré. Pour cela j'ai d'abord purifié l'éther par agitation avec de la lessive de potasse, distillation sur huile d'œillette, en renouvelant ces traitements jusqu'à ce que 1200 cc. de cet éther distillés à sec dans un ballon à tubulure latérale donnent, lorsqu'on rince le ballon dans lequel a eu lieu cette distillation, par un mélange à volumes égaux d'eau et d'acide sulfurique concentré, une solution ne réduisant pas le bichromate de potasse. C'est cet éther, exempt de tout corps réducteur, qui m'a servi dans l'expérience précédente et dans celle qui suit :

500 cc. d'eau distillée sont additionnés de 5 mgr. de glycérine pure, et vivement agités, afin d'avoir une solution homogène.

Cette solution introduite dans une grande ampoule à décanter (absolument propre) est agitée par trois fois avec 380 cc. d'éther pur. Les trois solutions éthérées qu'on a laissées reposer pour séparer l'eau sont réunies et agitées deux fois avec chaque fois 500 cc.

d'eau distillée. L'éther est distillé, l'on évapore à sec le résidu dans le vide. On verse dans le ballon un mélange de 20 cc. d'eau distillée et 22 cc. d'acide sulfurique, on porte ce mélange à l'ébullition dans une capsule de porcelaine et on voit que 2 gouttes de la solution de bichromate à 9,5 0/00 colorent cette solution en jaune. Donc l'éther n'entraine pas de glycérine. Je le répète, dans ces expériences, il est indispensable de purifier d'une façon parfaite l'éther du commerce afin de le débarrasser de tous ses corps réducteurs. De plus, il va de soi que, toutes choses égales d'ailleurs, dans ces expériences, il faut se placer dans les conditions où l'on se trouve lorsqu'on épuise le sérum par l'éther, c'est-à-dire en présence de beaucoup d'eau; si l'on agitait, en effet, de l'éther avec de la glycérine pure, bien que ces deux corps ne soient pas miscibles, il est probable que par capillarité un peu de glycérine resterait dans l'éther.

J'ai poussé plus loin ces recherches, afin de me rendre compte, quels étaient les corps organiques qui, dans le sérum sanguin, débarrassé de ses matières albuminoïdes, étaient entraînés à la vapeur d'eau dans le vide. Je ferai tout de suite remarquer que par ce procédé les matières solides sont entraînées mécaniquement à la vapeur.

Si, en effet, on place dans le ballon (voir le détail de l'appareil, *Journ. de Physiol. et Pathol. gén.*, 15 septembre 1903, p. 810) où se fait l'entraînement à la vapeur, 0gr,10 de rosaniline, qu'on fasse le vide (je me suis servi du vide qu'on obtient par l'accouplement de deux pompes à eau, j'ai ainsi opéré sur un vide égal au vide absolu, moins 1 cc. 1/2 au maximum), cette matière colorante est rapidement entraînée.

Bien que la composition du sang soit mal connue, si nous tenons compte des corps, que jusqu'ici l'on y a trouvés normalement, on a « graisses, oléates et margarates alcalins, butyrates et caproates alcalins, lécithine, cholestérine, etc... » (A. Gautier, *Traité de chimie biologique*, 2e édit., p. 385).

Voyons d'abord comment se comportent les acides du sang à l'entraînement à la vapeur d'eau dans le vide. L'acidification du sang par l'acide acétique en vue de la précipitation des matières albuminoïdes donne un liquide très légèrement acide, « dans ces conditions, dit M. Nicloux, le déplacement des acides du sang (acides à l'état de sels alcalins) ne peut avoir lieu (1) ».

Contrairement à ce que pense cet auteur, l'acide acétique déplace

(1) *C. R. de la Soc. de biol.*, 1er janvier 1904, p. 1697.

de leurs combinaisons salines l'acide butyrique, caproïque, oléique et margarique, si bien que ces acides mis en liberté sont entraînés à la vapeur d'eau et viennent réduire la solution de bichromate de potasse sulfurique. En voici la preuve :

En opérant comme il a été déjà indiqué pour ces opérations, j'ai mis, dans le ballon où arrive la vapeur d'eau, successivement (en changeant après chaque opération l'appareil) $0^{gr},20$ d'acide butyrique, $0^{gr},20$ d'acide caproïque, 1 gr. d'acide oléique et j'ai recueilli dans chacune de ces opérations de 350 à 400 cc. de liquide d'entraînement, chacune de ces liqueurs a été concentrée jusqu'à 20 cc. et dans chacun de ces cas j'ai trouvé les pouvoirs réducteurs suivants :

	Bichromate de K à 19 p. 1000.
	cc
1,00 gr d'acide oléique fournit une liqueur réduisant.....	1,5
0,20 — butyrique.....	1,8
0,20 — caproïque.....	2,3

Par conséquent, lorsqu'on opère en liqueur légèrement acide, les acides précités passent à l'entraînement et réduisent le bichromate. L'on ne peut donc pas, contrairement à ce qu'a indiqué M. Nicloux, pour la valeur du rapport $\frac{CO^2}{O^2}$, avoir lorsqu'on opère en milieu alcalin les mêmes nombres qu'en milieu acide. Cette circonstance est encore la preuve que de la valeur du rapport $\frac{CO^2}{O^2}$ il est impossible de tirer aucune conclusion.

Le graisses, la lécithine fournissent également à l'entraînement à la vapeur d'eau une liqueur qui réduit le bichromate.

J'ai pris, afin de me rapprocher des conditions de recherches citées au début de cet article, de la graisse de bœuf purifiée par fusion et décantation, et j'ai trouvé en recueillant de 350 à 400 cc. de liquide qu'on concentre à 20° :

	Bichromate à 19 p. 1000.
	cc
La liq. prov. de 1,00 gr de graisse réduit.....	3,0
— 0,20 d'extr. éthéré de sérum sanguin réduisent.	2,3
— 1,00 de lécithine	1,8

M. Nicloux a refait ces expériences (1). Mais au lieu de se placer dans les conditions où l'on se trouve lorsqu'on veut rechercher la

(1) *C. R. de la Soc. de biol.*, 1er janvier 1904, p. 1697.

glycérine dans le sang, c'est-à-dire au lieu de prendre une graisse fusible avant 37°, il s'est servi, afin évidemment d'avoir moins de chance d'entraînement, de suif de boucherie préalablement purifié par l'acide sulfurique. Cet auteur a trouvé même avec du suif une solution réductrice, mais il conclut en disant « que ce n'est pas de la glycérine ». Peu importe que ce soit de la glycérine ou des graisses ; ce qu'il est important de constater, c'est que les graisses du sang soumises à l'entraînement à la vapeur d'eau donnent une liqueur d'entraînement qui réduit le bichromate. Par conséquent, les graisses aussi coopèrent à la valeur du rapport $\frac{CO^2}{O^2}$, lequel, on le voit, est fourni par un mélange de plusieurs composés et de sa grandeur, nous ne pouvons tirer aucune conclusion.

Ainsi que je l'ai déjà dit, le sang est un milieu très complexe de composition mal connue et nous ignorons s'il ne renferme pas des corps susceptibles de fournir de la glycérine par hydrolyse. En tout cas la chimie moderne admet que le sérum sanguin renferme des glycérophosphates alcalins provenant de la désassimilation des lécithines. Il était donc important de vérifier si ces corps ne s'hydrolisaient pas dans les conditions de l'expérience rapportée au début de ce travail.

Pour cela, 2 gr. de glycérophosphate de chaux sont dissous dans 2,500 cc. d'eau distillée additionnée de 60 cc. d'acide acétique à 1 0/0 et on concentre cette solution jusqu'à 625 cc., distille à sec, puis on soumet à l'entraînement à la vapeur d'eau; j'ai recueilli 400 cc. de liquide que j'ai concentré jusqu'à 20 cc. Cette dernière solution réduit $1^{cc},4$ de la solution de bichromate à $0^{gr},5$ 0/00.

Cavalier et Pouget (*Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. **21**, p. 364) ont de leur côté montré que les glycérophosphates étaient hydrolysés en solution aqueuse et que la vitesse de cette hydrolyse dépendait de la température, de la quantité d'eau et de la réaction de la solution.

Pour M. Nicloux, les glycérophosphates ne s'hydrolysent pas et voici comment il opère pour arriver à cette conclusion (*Bull. de la Soc. de biol.*, 1904, p. 1699) :

Il prend $0^{gr},2$ de glycérophosphate de soude et de chaux. Il entraîne à la vapeur en deux temps. « La première partie fournit un liquide réducteur correspondant à :

$\overset{mgr}{3,0}$ de glycérine pour le sel de soude.
2,2 — pour le sel de chaux.

la seconde partie de l'entraînement ne ramène qu'une trace de substance réductrice correspondant à moins de $0^{mgr},3$ de glycérine ».

Cette expérience est sans valeur parce que :

1° On a supprimé la cause de l'hydrolyse, c'est-à-dire l'eau qui intervient lors de la concentration au bain-marie, de la solution aqueuse de sérum débarrassé de ses albuminoïdes (*Journ. de Physiol. et Pathol. gén.*, 15 septembre 1903, p. 830);

2° M. Nicloux ne nous dit en outre rien de la quantité de liquide d'entraînement qu'il recueille, or cela est de toute importance. En un mot, on le voit, M. Nicloux afin d'essayer de réfuter mes objections se place dans des conditions expérimentales différentes de celles où il se trouve (et où je me suis toujours placé) lorsqu'il veut rechercher la glycérine dans le sang normal. Dans de telles conditions une discussion scientifique devient impossible.

Quoiqu'il en soit je terminerai cet exposé en disant que la question de savoir s'il y a ou s'il n'y a pas de glycérine dans le sang normal est encore à l'état de problème.

20 Avril 1904 3e série, t. XXXI-XXXII, n° 8

UNIVERSITÉ DE PARIS 1904

BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

COMPRENANT

LE PROCÈS-VERBAL DES SÉANCES, LES MÉMOIRES

PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ

L'ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

PUBLIÉS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER

LA REVUE DES BREVETS, ETC.

COMMISSION D'IMPRESSION :

MM. G. ANDRÉ, V. AUGER, A. BÉHAL, G. BERTRAND, A. GAUTIER, M. HANRIOT, H. MOISSAN.

RÉDACTEURS :

MM. P. ADAM, V. AUGER, BLAISE, L. BOURGEOIS, L. BOUVEAULT, BURCKER, COPAUX, A. CORVISY, M. DELACRE, DESGREZ, J. DUPONT, FERNBACH, FREUNDLER, HÉBERT, LAMBLING, LESPIEAU, MARQUIS, P. REVERDIN, TH. SCHNEIDER, SIMON, VALEUR, VÈZES, WAHL, ED. WILLM.

Secrétaire de la rédaction : M. BÉHAL.

Ce numéro contient :

Procès-verbaux et Mémoires..... Tome XXXI, p. 417 à 480
Analyse des Travaux étrangers..... Tome XXXII, p. 497 à 544

Le *Bulletin* paraît en deux parties : **Mémoires — Travaux étrangers**, destinées à être, en fin d'année, classées et reliées séparément. Il est servi gratuitement à tous les membres de la Société.

Les personnes étrangères à la Société peuvent s'abonner aux prix suivants :

UN AN : Paris, 30 fr. — Départements, 32 fr. — Union postale, 33 fr.

Périodicité bi-mensuelle (5 et 20 de chaque mois).

Les abonnements peuvent être pris aux bureaux de la Société, 8, rue Favart.

PARIS

MASSON ET Cie, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, Boulevard Saint-Germain (6e)

1904

GRANDS PRIX
PARIS 1889 & 1900

DE LAIRE & Cie

92, Rue Saint-Charles, PARIS

PRODUITS DE CHIMIE ORGANIQUE

USINES

92, Rue Saint-Charles et Quai des Moulineaux, 47

(PARIS) — (ISSY)

INSTRUMENTS DE PRÉCISION EN VERRE
CONSTRUCTEUR
G. BERLEMONT, 11, rue Cujas — Paris.
Chargé des Cours du Travail du Verre à l'École de Physique et de Chimie et à la Faculté des Sciences de Paris.
INSTALLATION TECHNIQUE DE LABORATOIRES SCIENTIFIQUES ET INDUSTRIELS

SOMMAIRE DU N° 8

Pages.

Extraits des procès-verbaux des séances..... 417

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

[illegible] (A.). Sur quelques dérivés camphoréniques..... 461

[illegible] (Albert). Action du chlore sur les acétates anhydres..... 422

[illegible] (P.). Recherches sur les azoïques. Réduction des acétals et des acides nitrobenzoïques..... 449

[illegible] (P.). Recherches sur les azoïques. Remarques générales sur la réduction des dérivés nitrés en solution alcaline..... 455

[illegible] (A.) et F. MARCH. Sur de nouvelles synthèses effectuées au moyen des molécules renfermant le groupe méthylène associé à un ou deux radicaux négatifs. (II) Action de l'épichlorhydrine sur les éthers acétonedicarboniques sodés..... 419

[illegible] (P.) et C. SATIE. Note sur deux nouvelles essences algériennes..... 478

[illegible] (L.). Sur les causes qui activent ou retardent l'auto-inversion du saccharose..... 474

[illegible] (L.). Sur la détermination des points de fusion..... 471

[illegible] (L.) et W. GOODWIN. Sur les phényluréthanes des sucres..... 430

[illegible] (L.) et L. PHILIPPE. Recherches sur la ricinine..... 466

[illegible] (A.) et GINELLO. Synthèses de sucres à partir du trioxymethylène et du sulfite de soude..... 434

VIENT DE PARAITRE :

La deuxième partie de la table du **Bulletin de la Société chimique** de 1889 à 1898 (1171 pages), rédigée par Th. SCHNEIDER, ancien Secrétaire de la Rédaction du *Bulletin de la Société chimique.*

PRIX . . . . . **30 francs**

Pour les deux tables.

En vente chez MASSON ET Cie, Éditeurs

SUITE DU SOMMAIRE

ANALYSE DES TRAVAUX ÉTRANGERS.

Chimie minérale.

Page

TECLU (Nic.). Synthèse de l'eau par combustion..... 1°
TECLU (Nic.). Préparation de l'acide carbonique solide..... 2°
WILLSTATTER (Richard). Sur l'eau oxygénée de cristallisation..... 2°

Chimie organique.

ALBITZKY (A.). Sur l'oxydation des acides non saturés par le réactif de Caro..... 2
ASCHAN (Ossian). Génèse des naphtènes et des acides naphtiques..... 2
BOOK (G.). Sur l'acétonylnitrométconine et sa réduction..... 2
BRUHL (J. W.). Nouvelles recherches sur l'acide camphocarbonique..... 3
CIAMICIAN (G.) et P. SILBER. Rectification..... 3
CLAISEN (L.). Notions relatives aux aldéhydes propargylique et phénylpropargylique..... 3
DECKER (H.) et A. STAVROPOULOS. Sur les nitro-quinolones et les nitro-carbostyriles..... 4
EDINGER (A.) et J. C. RITSEMA. Sur la thioacridone et la sélénoacridone..... 4
EHRENFELD (R.). Rectification..... 5
EINHORN (Alfred). Sur de nouveaux médicaments..... 5
ELBS (K.) et W. KEIPER. Un procédé pour la preparation de phénotriazols..... 5
ELBS (K.) et H. SCHLEMMER. Sur un mode de décomposition des nitrothiourées aromatiques.... 6
ERLENMEYER junior. Sur les lactones crotoniques stables et instables..... 6
FREUND et F. BECKER. Sur la cotarnine..... 7

MASSON ET Cie, ÉDITEURS, 120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN, PARIS (6e)

Vient de paraître :

L'EAU DE MER
MILIEU ORGANIQUE

CONSTANCE DU MILIEU MARIN ORIGINEL, COMME MILIEU VITAL DES CELLULES, A TRAVERS LA SÉRIE ANIMALE

PAR **René QUINTON**

Assistant du Laboratoire de Physiologie pathologique des Hautes-Études, au Collège de France.

Un volume grand in-8°, de VIII-504 pages . . . . . **15 fr.**

L'ouvrage de M. R. Quinton est consacré à l'établissement d'une loi nouvelle, la loi de la *constance marine originelle*. Dans la première partie de son livre, M. R. Quinton montre l'origine aquatique, marine, du règne animal tout entier. Le travail est étudié pour chaque groupe zoologique en particulier. Les premières cellules vivantes, d'où sont dérivés par la suite tous les organismes animaux, ont été des cellules marines. Dans la seconde partie, l'auteur établit ce fait complètement imprévu, à savoir qu'en créant des organismes de plus en plus compliqués et indépendants, d'abord habitants des mers, puis des eaux douces ou des terres, la vie animale a toujours tendu à maintenir, pour ses activité vitale maxima, les cellules composant chaque organisme dans un milieu marin. Il en résulte, selon l'expression même de l'auteur, que tout organisme, si haut que soit qu'il occupe dans l'échelle zoologique, *est un véritable aquarium marin, obligé à vivre, dans les conditions aquatiques des origines, les cellules qui le composent.*

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

Société chimique de Paris. — Section de Lyon.

SÉANCE DU 11 MARS 1904.

Présidence de M. BARRAL.

M. Et. BARRAL a continué ses recherches sur la *chloruration du carbonate de phényle.*

I. — En faisant passer du chlore dans une solution de carbonate de phényle dans CCl^4 contenant de l'*iode*, il se forme successivement : 1° Du *carbonate mixte de phényle et de paramonochlorophényle*, $CO<^{OC^6H^5}_{OC^6H^4Cl_{1-4}}$ fusible à 95-96°; 2° Du *carbonate de paramonochlorophényle* $CO(O.C^6H^4Cl_{1-4})^2$ fusible à 142-143°. La chloruration ne dépasse pas ce dernier terme. Ces corps ont été aussi préparés synthétiquement.

II. — Du carbonate de phényle additionné de 5 0/0 d'*iode* est maintenu en fusion à 90-100°; le chlore est facilement absorbé et on obtient les corps précédents. Mais il faut chauffer à 140, puis à 150°, pour que le chlore s'absorbe de nouveau. On obtient successivement : 3° Un peu de *carbonate mixte de paramonochlorophényle et de dichlorophényle*, $CO<^{OC^6H^4Cl_{1-4}}_{OC^6H^3Cl^2}$, fusible à 115°; 4° Deux *carbonates de dichlorophényle :* α) $CO(OC^6H^3Cl^2_{1-2-4})^2$, fusible à 122-123°, et β) $CO(OC^6H^3Cl^2_{1-2-6})^2$, fusible à 88-89°; 5° Un *carbonate mixte de di et de trichlorophényle*, fusible à 94° et différent de celui qui a été obtenu par chloruration en présence de $SbCl^3$; 6° Un *carbonate de trichlorophényle*, $CO(OC^6H^3Cl^3_{1-2-4-6})^2$, fusible à 153-154°. Ce dernier a été obtenu par d'autres méthodes :

a) synthétiquement par $COCl^2$ et le trichlorophénol $_{1-2-4-6}$; *b)* par chloruration du carbonate de phényle en solution dans le tétrachlorure de carbone en présence du *chlorure d'aluminium* anhydre; *c)* par chloruration du carbonate de phényle en présence du chlorure d'antimoine.

En présence de l'iode, la chloruration ne dépasse pas le carbonate de trichlorophényle.

III. — Du chlore, traversant du carbonate de phényle fondu et additionné de 10 0/0 de *trichlorure d'antimoine*, se fixe peu à peu sur le carbonate de phényle, à des températures de plus en plus élevées, depuis 90° pour les premiers termes, jusqu'à 180° pour les derniers. On a obtenu d'abord les produits déjà préparés en présence de l'iode; en outre, pour une chloruration plus avancée. on a successivement les corps suivants : 7° Un peu de *carbonate mixte de di et de trichlorophényle* $CO<^{OC^6H^3Cl^2}_{OC^6H^2Cl^3}$ $_{1-2-4}$ $_{1-2-4-6}$, fusible à 131-132°; 8° Du *carbonate mixte de tri et de tétrachlorophényle*, $CO<^{OC^6H^3Cl^3}_{OC^6HCl^4}$ $_{1-2-4-6}$ $_{1-2-3-4-6}$, fusible à 175-176°; 9° Du *carbonate de tétrachlorophényle*, $CO(OC^6HCl^4{}_{1-2-3-4-6})^2$, fusible à 150-151°, qui donne par saponification du tétrachlorophénol $_{1-2-3-4-6}$, fusible à 67° et a été reproduit par synthèse au moyen du même tétrachlorophénol et de $COCl^2$; 10° Du *carbonate mixte de tétra et de pentachlorophényle* $CO<^{OC^6HCl^4}_{OC^6Cl^5}$ $_{1-2-3-4-6}$, fusible à 168-169°, saponifiable en tétrachlorophénol fusible à 67° et pentachlorophénol fusible à 185°; 11° Du *carbonate de pentachlorophényle*, $CO(OC^6Cl^5)^2$, fusible à 258°, obtenu par synthèse par $COCl^2$ sur le pentachlorophénol, saponifiable en CO^2 et pentachlorophénol.

Ces corps sont cristallisés en fines aiguilles soyeuses, blanches, nacrées, excepté le carbonate de pentachlorophényle en prismes petits et translucides. Insolubles dans l'eau, peu dans l'alcool et l'éther de pétrole froids, ils se dissolvent mieux à chaud; ils sont très solubles dans le benzène et l'éther ordinaire; leur solubilité dans ces dissolvants diminue à mesure que le poids moléculaire augmente. Le carbonate de pentachlorophényle se dissout seulement un peu dans le benzène bouillant; il est à peu près insoluble dans les autres dissolvants. Cette solubilité presque égale (excepté pour le carbonate de pentachlorophényle) dans les mêmes dissolvants, rend les séparations fort longues et difficiles.

Avant de connaître les recherches de M. Hamonet sur le dérivé

magnésien de la bromamyline du butanediol, M. Grignard avait entrepris d'étudier l'action du magnésium sur le bromophénétol dans l'espoir d'obtenir le magnésien normal $C^6H^5OCH^2CH^2MgBr$ qui aurait permis de réaliser assez facilement des synthèses d'α-glycols et même de glycérines (avec les éthers sels). En fait, Mg en poudre réagit complètement, à chaud, sur le bromophénétol, en présence d'éther anhydre, en donnant à peu près exclusivement de l'éthylène et un composé cristallin que le traitement par l'eau transforme en phénol. Ce résultat s'explique aisément en admettant qu'il se fait d'abord le magnésien normal, puis que la fonction organométallique réagit immédiatement sur le groupement éther oxyde de phénol de la manière suivante :

$$\left.\begin{matrix} C^6H^5O- \\ BrMg- \end{matrix}\right\} \begin{matrix} -CH^2 \\ | \\ -CH^2 \end{matrix} = C^6H^5OMgBr + CH^2 = CH^2.$$

Il se fait en même temps une petite quantité de diphényline du butane diol $C^6H^5O(CH^2)^4OC^6H^5$ qui cristallise aisément dans l'éther en lamelles fusibles à 98° et dont la formation est due à la réaction connue qui détermine dans la plupart des cas la duplication d'une portion du radical halogéné sur lequel on opère.

Dans l'espoir de corroborer l'interprétation donnée plus haut, M. Grignard a fait réagir sur le bromophénétol différentes combinaisons organomagnésiennes. Il semblait que la réaction dût être la suivante :

$$C^6H^5OCH^2CH^2Br + RMgX = C^6H^5OMgX + RCH^2CH^2Br.$$

Il n'en est pas ainsi. $C^5H^{11}MgBr$ réagit après élimination de l'éther en donnant quantitativement du phénol, mais pas de bromure d'isoheptyle, pas plus que du dodécane qui pourrait résulter de l'action de ce bromure sur un excès de $C^5H^{11}MgBr$; à côté du phénol le produit principal est de l'alcool amylique. Le mécanisme de cette réaction n'est pas encore élucidé.

C^6H^5MgBr se comporte différemment : il réagit régulièrement; après élimination de l'éther, à la température d'environ 145°, en donnant, à côté d'un peu de phénol, la réaction suivante (rendement 83 0/0) :

$$C^6H^5OCH^2CH^2Br + BrMgC^6H^5 = MgBr^2 + C^6H^5OCH^2CH^2C^6H^5.$$

La phényline de l'alcool phényléthylique ainsi obtenue est un liquide assez fluide, bouillant à 166° sous 14 mm. Chauffée en

autoclave, à 120°, pendant 4 heures avec une solution acétique saturée d'HBr, elle se transforme en bromure phényléthylique primaire, $C^6H^5CH^2CH^2Br$, peu connu jusqu'à présent; bouillant à 92° sous 11 mm. et à 217-218° sous 734 mm., en se décomposant légèrement. Ce bromure se transforme aisément en dérivé magnésien en donnant accessoirement une petite quantité de styrolène et de diphénylbutane. La combinaison magnésienne, traitée par CO^2, a fourni l'acide phénylpropionique fusible à 48° (50 0/0); oxydée par un courant d'oxygène, elle a donné l'alcool phényléthylique primaire (60 0/0) bouillant à 102° sous 13 mm. et à 220° sous 750 mm. (L'alcool obtenu par l'action du trioxyméthylène sur $C^6H^5CH^2MgCl$ n'est pas l'alcool phényléthylique primaire, mais bien l'alcool orthotoluylique comme l'ont montré MM. Tiffeneau et Delange).

Enfin $C^6H^6CH^2MgCl$ donne lieu à 100° à une réaction intermédiaire entre les deux précédentes; on obtient du phénol, de l'alcool benzylique et une petite quantité de la phényline phénylpropylique $C^6H^5OCH^2CH^2CH^2C^6H^5$ bouillant à 171-172° sous 11 mm. Ce composé a été transformé comme précédemment en bromure phénylpropylique primaire bouillant vers 110° sous 12 mm., dont la constitution a été établie par l'action de CO^2 sur son dérivé magnésien qui a conduit à l'acide phénylbutyrique, $C^6H^5CH^2CH^2CH^2CO^2H$, fusible à 47-48°.

Ces recherches continuent.

MM. Seyewetz et Gibello ont étudié un nouveau procédé de titrage des polymères de la formaldéhyde, d'une exécution plus simple que toutes les méthodes connues et basé sur une réaction signalée par MM. Lumière et Seyewetz qui se produit quand on ajoute de l'acide sulfurique titré à une solution de trioxyméthylène dans le sulfite de soude, en présence de phénolphtaléine. La quantité d'acide nécessaire pour décolorer la phénolphtaléine est proportionnelle à la quantité de trioxyméthylène dissous dans la solution de sulfite. Les auteurs supposent que l'acide sulfurique est utilisé à décomposer le sulfite neutre et à former du bisulfite et du sulfate de soude tant qu'il reste du trioxyméthylène susceptible d'absorber ce bisulfite pour former une combinaison bisulfitique, celle-ci étant neutre à la phénolphtaléine.

MM. Seyewetz et Gibello emploient pour 20 cc. de solution de sulfite de soude anhydre à 20 0/0, de $0^{gr},5$ à $0^{gr},7$ de trioxyméthylène et 2 gouttes de solution de phénolphtaléine à 1 0/00.

En faisant une série de titrages sur un échantillon de trioxymé-

thylène bien desséché ils ont obtenu des nombres d'une grande concordance correspondant a 91 0/0 de CH^2O.

Des titrages faits sur une formaldéhyde commerciale ont donné des nombres constants et correspondant à 37,5 0/0 de CH^2O.

Ces nombres sont très légèrement inférieurs à ceux que fournit la méthode de Legler considérée comme donnant les résultats les plus constants et dans laquelle on transforme à chaud la formaldéhyde en hexaméthylène tétramine. Comme il n'existe aucun moyen de contrôte absolu de la pureté du trioxyméthylène, les auteurs ne savent quelle est celle des deux méthodes donnant les chiffres les plus précis.

MM. Seyewetz et Gibello signalent, en outre, de nouveaux polymères de la formaldéhyde qu'ils ont obtenus à partir du trioxyméthylène.

L'un d'eux est obtenu en chauffant dans un ballon au réfrigérant ascendant 100 gr. de trioxyméthylène et 75 cc. d'eau : Il se condense en une masse cristalline dans le tube du réfrigérant. Séché longtemps à l'air libre puis dans le vide, il fond à 123°. Il est soluble dans l'eau froide et dans l'alcool bouillant, insoluble dans l'éther et cinq fois plus soluble dans les solutions de sulfite de soude que le trioxyméthylène. Chauffé, il fond, puis donne un sublimé qui fond à 80° et un résidu fondant à 130°.

Un deuxième polymère se prépare en renversant le réfrigérant dans l'opération précédente quand il ne se condense plus de produits solides dans le tube du réfrigérant et en recueillant le liquide distillé.

On obtient alors une solution aqueuse d'où se dépose par refroidissement de grands flocons blancs qui, après dessiccation prolongée dans le vide, fondent à 96-97°. Ils sont solubles dans l'eau froide et l'alcool chaud, insolubles dans l'éther. Même solubilité dans les solutions de sulfite que le composé précédent. L'eau-mère aqueuse d'où ont été retirés les flocons blancs abandonne à l'éther un produit blanc très soluble dans l'eau, fondant à 75°, et dont les auteurs poursuivent l'étude.

Le résidu de la distillation que renferme le ballon se prend par refroidissement en une masse blanche qui, après dessiccation dans le vide, fond à 92-93° et paraît identique à la paraformaldéhyde étudiée par Tollens et Mayer.

En titrant la quantité de CH^2O par la méthode au sulfite dans les divers produits précédents, les auteurs ont trouvé des teneurs comprises entre 90 et 91 0/0 comme dans le trioxyméthylène.

Ils supposent donc que ces corps sont des polymères du trioxy-

méthylène. La faible teneur du trioxyméthylène et de ces corps en CH^2O peut faire supposer qu'ils sont tous comme le trioxyméthylène lui-même des hydrates définis. Du reste, la teneur de 91 0/0 de CH^2O correspondrait à la formule $(CH^2O)^6 + H^2O$ que Lœsekann a attribuée après analyse à la paraformaldéhyde.

MM. Seyewetz et Gibello poursuivent l'étude de ces substances et examinent la possibilité de déterminer leur poids moléculaire.

MM. A. Morel et Chenu annoncent qu'ils peuvent affirmer que contrairement aux publications de Gley, les glandules parathyroïdes externes ne renferment pas une localisation spéciale de l'iode.

Dans la prochaine séance ils communiqueront le détail de leurs expériences.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

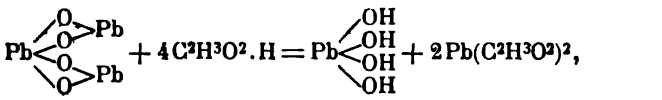
N° 73. — Action du chlore sur les acétates anhydres ; par M. Albert COLSON.

I. — *Formation de dérivés du plomb tétravalent*

Constitution du minium. — La réaction de l'acide acétique sur le minium a été complètement élucidée par MM. Hutchinson et Pollard qui en ont extrait le tétracétate de plomb $Pb(C^2H^3O^2)^4$ inconnu jusqu'alors. En outre, ces auteurs ont étendu leur réaction à l'acide propionique et décrit avec la plus grande exactitude les formes cristallines et les propriétés générales de cette série de corps.

Il me semble que l'on peut encore déduire de cette réaction la constitution du minium Pb^3O^4. Cet oxyde paraît être le sel de plomb de l'hydrate plombique normal $Pb(OH)^4$ et non pas un dérivé de l'acide de Frémy $PbO(OH)^2$. On sait en effet que les acides normaux de même forme $Si(OH)^4$, $Sn(OH)^4$ se dissolvent sans peine dans les acides à la température ordinaire, tandis qu'il n'en est plus de même des acides déshydratés. Or, ni le bioxyde PbO^2, ni l'hydrate PbO^2,H^2O ne se dissolvent dans l'acide

acétique. L'hydrate normal $Pb(OH)^4$ n'existe pas à l'état libre, mais on conçoit qu'à l'état naissant résultant de la réaction :



$$+ 4C^2H^3O^2.H = Pb(OH)^4 + 2Pb(C^2H^3O^2)^2,$$

cet hydrate se dissolve aussitôt dans l'excès d'acide acétique ou d'acide propionique et fournisse les composés de MM. Hutchinson et Pollard (1).

Action du chlore. — L'action des acides gras sur le minium ne permet d'obtenir que le tiers du plomb à l'état de dérivés tétraplombiques.

En opérant de la façon suivante, j'ai réussi à transformer les 2/3 du plomb en tétracétate : Après avoir séparé par filtration le précipité de tétracétate qui se forme quand on agite le minium avec de l'acide acétique pur et froid, on traite le liquide filtré par un courant de chlore sec. Ce liquide, qui renferme l'acétate de plomb résultant de l'attaque du minium, ne tarde pas à se troubler de nouveau et à déposer abondamment un mélange de chlorure de plomb et d'acétate tétraplombique à molécules égales :

$$(1) \qquad 2Pb(C^2H^3O^2)^2 + 2Cl = PbCl^2 + Pb(C^2H^3O^2)^4.$$

Cette réaction se fait tout aussi bien en partant d'une solution acétique d'acétate neutre de plomb obtenue en dissolvant la litharge PbO dans l'acide acétique et en ajoutant la quantité d'anhydride acétique suffisante pour absorber l'eau produite dans la réaction

$$PbO + 2C^2H^3O^2H = Pb(C^2H^3O^2)^2 + H^2O,$$

et pour que l'action oxydante du chlore en présence de l'eau n'intervienne pas. Touchant ce point, j'ai constaté que, dans un grand excès d'acide acétique glacial, la molécule d'eau engendrée par la réaction ci-dessus est sans action sensible sur le résultat de l'opération, surtout si l'on maintient la température entre 0 et 12°. Pour séparer le tétracétate du chlorure plombique formé en vertu de la réaction (1), on sépare ces deux composés du liquide générateur en filtrant à la trompe sur un filtre en porcelaine ; puis on reprend le solide par l'acide acétique bouillant qui dissout surtout le tétracétate et le dépose par refroidissement : Une seconde cris-

(1) Hutchinson et Pollard, *Trans. of the chem. Soc.*, 1893, t. 69, p. 212.

tallisation dans l'acide acétique fournit un tétracétate de plomb suffisamment pur.

Analyse : Matière employée, 0gr,429 — soit en centièmes, trouvé : H, 2.45; C, 21.30; Pb, 46.45 — théorie : H, 2.70; C, 21.67; Pb, 46.72.

Dédoublement par l'eau : Matière employé, 1gr,332. La réaction $Pb(C^2H^3O^2)^4 + 2H^2O = PbO^2 + 4C^2H^4O^2$ correspondrait à une acidité de 12 cc. KOH normale, j'ai trouvé, 11cc,8.

Généralisation. — L'action du chlore gazeux sur le propionate de plomb dissous dans l'acide propionique donne avec la même facilité le tétrapropionate plombique :

$$2Pb(C^3H^5O^2)^2 + 2Cl = PbCl^2 + Pb(C^3H^5O^2)^4.$$

Mais la réaction devient plus intéressante quand on l'applique aux butyrates de plomb; car la réaction de MM. Hutchinson et Pollard ne s'applique plus à ces acides.

Tétra-isobutyrate plombique. — Il est certain que le minium se dissout à froid dans l'acide isobutyrique; mais il est impossible de séparer par différence de solubilité le mélange de di-isobutyrate et de tétra-isobutyrate existant dans la dissolution. Au contraire, si l'on traite par le chlore sec cette solution refroidie par de l'eau glacée, il se dépose du chlorure de plomb avec formation d'une quantité équivalente de tétrabutyrate. Il suffit d'abandonner à elle-même pendant 24 heures la solution saturée de chlore, puis de filtrer et d'évaporer dans le vide les 2/3 de la solution : le liquide restant dépose alors par refroidissement des cristaux octaédriques fusibles à 109° et qui, par l'eau ou par l'alcool, se dédoublent en acide plombique et acide isobutyrique.

Analyse : Matière employée, 1 gr.; dédoublement par la potasse titrée en léger excès : KOH à 1 mol.; quantité trouvée, 7cc,3; théorique, 7cc,2; PbO^2 correspondant séché à 120°, 0gr,429 — soit en centièmes, trouvé : Pb, 37.18; théorie : Pb, 37.40.

Combustion : Matière employée, 0gr,406 — soit en centièmes, trouvé : C, 34.42; H, 5.01; théorie: C, 34.53; H, 5.03.

Tétrabutyrate normal. — Quand, après dissolution du minium dans l'acide butyrique normal $CH^3.CH^2.CH^2.CO^2H$, on fait réagir le chlore, on constate que le tétrabutyrate ne s'est formé qu'en petite quantité : il semble que le chlore, et probablement aussi le bioxyde PbO^2 du minium, agissent par oxydation, et l'on n'arrive pas à retirer le tétrabutyrate de ces réactions : ce sont toujours les sels du plomb divalent qui prédominent.

Cette réaction est néanmoins intéressante pour qu'elle différencie très nettement l'acide normal de l'acide isobutyrique. Il n'y a pas de raison pour qu'elle ne s'étende pas aux homologues supérieurs de l'acide butyrique, mais je n'ai tenté aucun essai dans cette direction.

L'existence du tétrabutyrate normal est toutefois certaine; car j'ai préparé ce composé par une méthode particulière qui, de plus, montre que les dérivés du plomb tétravalent sont capables de donner lieu à des doubles décompositions analogues aux décompositions des sels ordinaires par les acides fixes (lois de Berthollet):

A cet effet, j'ai traité le tétracétate de plomb par dix fois son poids d'acide butyrique rectifié. En opérant au bain-marie, et sous pression réduite, j'ai constaté le départ d'un acide cristallisable vers 15°, dont l'odeur et la capacité de saturation par KOH sont celles de l'acide acétique. Il reste dans le ballon à long col où était le mélange initial une masse incristallisable, décomposable par l'eau en bioxyde de plomb et en acide butyrique suivant les proportions propres au tétrabutyrate souillé d'un excès d'acide.

Analyse : Matière employée, 1^{gr},320; dédoublement par KOH; acidité, 10^{cc},8; PbO^2 correspondant à 0^{gr},478. Cette analyse correspond à 2 mol. de butyrate avec 15 0/0 d'acide en excès.

Tétra-stéarate. — Si, de même (c'est-à-dire en opérant dans le vide et sans dépasser notablement la température de 100°), on chauffe 4 molécules d'acide stéarique avec 1 molécule de tétracétate plombique, la réaction :

$$Pb(C^2H^3O^2)^4 + 4C^{18}H^{35}O^2H = Pb(C^{18}H^{35}O^2)^4 + 4C^2H^4O^2,$$

est complète au bout d'une heure. Si l'on exprime par compression la petite quantité d'acide acétique qui souille le tétrastéarate, on obtient un corps blanc, cristallin, gras au toucher, fusible à 102-103°, rapidement altérable par l'alcool et par les solutions alcalines, mais assez difficilement par l'eau qui ne le mouille pas.

Sa composition a été déterminée par dédoublement à l'aide de potasse alcoolique titrée : dans ces conditions l'alcalinité moléculaire correspond très sensiblement à 4 mol. KOH pour une mol. de tétrastéarate.

En fait l'alcalinité trouvée pour 1 mol. (1^{gr},340) a été de 8^{cc},9 (KOH à 1 mol.). Si le produit eût encore renfermé du tétracétate, à cause du faible poids moléculaire de l'acide acétique la proportion de potasse neutralisée eut été beaucoup plus forte.

Tétrapalmitate plombique. — J'ai obtenu de la même façon le

tétrapalmitate $Pb(C^{16}H^{31}O^2)^4$ fusible entre 88 et 91° et possédant des propriétés analogues à celles du tétrastéarate.

Propriétés thermiques des dérivés tétraplombiques. — Tous ces corps paraissent endothermiques. Voici quelques mesures faites sur le tétracétate et sur le tétrapropionate :

11 gr. de tétracétate dédoublés par 400 cc. d'eau abaissent la température de 0°17. Et 5 gr. de tétrapropionate dédoublés, vers 18°, par 400 cc. d'eau provoquent un abaissement de 0°,12. D'où résultent les données suivantes :

$$Pb(C^2H^3O^2)^4 + n\,H^2O = PbO^2, m\,H^2O + 4\,C^2H^4O^2 \text{ diss.} \ldots\ldots \quad -2,75^{Cal}$$
$$Pb(C^3H^5O^2)^4 + n\,H^2O = PbO^2, m\,H^2O + 4\,C^3H^6O^2 \text{ diss.} \ldots\ldots \quad -4,90$$

Dans des conditions de dilution identiques, j'ai déterminé :

$$4(C^2H^4O^2) \text{ liq.} + n\,H^2O = 4\,C^2H^4O^2 \text{ diss.} \ldots\ldots \quad +1,95^{Cal}$$
$$4(C^3H^6O^2) \text{ liq.} + n\,H^2O = 4\,C^3H^6O^2 \text{ diss.} \ldots\ldots \quad +2,80$$

Les dédoublements des dérivés tétraplombiques présentent cette particularité qu'au début de l'opération, la température des masses réagissantes passe par un minimum (1). Voici quelques lectures : le solide était placé au sein de l'eau, en tube fermé et que l'on brise quand l'équilibre de température est atteint :

Tétracétate.		*Tétrapropionate.*	
h. m.		h. m.	
10 0	13°25	4 0	13°90
10 5	13,25	4 5	13,90
Rupture.		Mélange.	
10 6	13,08	4 6	13,89
10 7	13,05	4 7	13,79
10 8	13,07	4 8	13,79
10 9	13,09	4 9	13,80
10 10	13,11	4 10	13,80
10 11	13,12	4 11	13,81
10 12	13,12		
10 13	13,13		
10 14	13,13		

sur le tétracétate un refroidissement maximum à la 7e minute, puis un réchauffement anormal jusqu'à la 10e minute.

Un tel résultat s'explique de deux façons : 1° En admettant que

(1) Ce n'est point sur ce minimum difficile à saisir que sont basés les chiffres précédents.

le tétracétate en se dissolvant dans l'eau absorbe une grande quantité de chaleur qu'une décomposition survenant à la suite de la dissolution compense partiellement. Ce fait est difficile à établir par une constatation directe. Toutefois j'ai constaté que la dissolution du tétracétate dans un liquide qui n'a pas sur lui d'action décomposante, l'acide acétique provoque effectivement un abaissement de température notable.

Vers 21°, 1 gr. de tétracétate se dissolvant dans 100 gr. $C^2H^4O^2$ abaisse la température du mélange de 0°,15 environ. D'où :

PbA^4 solide $+ C^2H^4O^2$ liq. $= PbA^4$ en sol. acétique..... $-3^{Cal},85$

en prenant 0°,5 pour chaleur spécifique de l'acide acétique.

Il n'est donc pas impossible que l'action de l'eau se manifeste dans le même sens;

2° Il se peut aussi que l'hydrate plombique $Pb(OH)^4$, résultant de la décomposition du tétracétate par l'eau, se déshydrate au sein de l'eau et que cette réaction secondaire soit la cause des singularités constatées dans le tableau ci-dessus.

Il est bien certain, en effet, que ce précipité $Pb(OH)^4$ est initialement très volumineux, on le dirait gélatineux ; puis il se réduit peu à peu en perdant lentement de l'eau. A l'air sec et à la température du laboratoire, on n'arrive pas à le déshydrater complètement, il retient toujours une quantité d'eau qui varie entre les proportions $(PbO^2)^4.H^2O$ et $(PbO^2)^5.H^2O$.

II. — *Cas des acétates alcalinoterreux.*

Acétochlorure de baryum. — Le bioxyde de baryum peut se représenter par l'un des symboles $O=Ba=O$ ou $Ba\begin{cases}O\\|\\O\end{cases}$. Dans le premier cas, il se rapprocherait du bioxyde de plomb et il serait vraisemblablement possible d'obtenir des dérivés tétrabarytiques en faisant agir le chlore sur les dissolutions froides d'acétate BaA^2 dans l'acide acétique pur ; j'ai tenté l'expérience.

A cet effet, j'ai dissous 6 gr. de carbonate de baryum dans 100 cc. d'acide acétique glacial, puis j'ai ajouté 5 gr. d'anhydride acétique pour absorber l'eau résultant de la réaction :

$$CO^3Ba + 2A.H = BaA^2 + H^2O + CO^2.$$

Cette solution acétique, saturée de chlore sec à la température de 10 à 12° et agitée fréquemment, dépose peu à peu environ

10 gr. de cristaux confus qui, essorés, lavés à l'acide acetique et séchés à l'air sec répondent à la composition :

$$BaCl^2 + Ba(C^2H^3O^2)^2 + 2C^2H^3O^2.H.$$

Analyses.

I.	Matière employée	4gr
	Acide libre (KOH à l'éq. par lit.)	14cc,2
	Chlore combiné ($AgNO^3$ à l'éq.)	13cc,6
	Baryte 13mol,5 (dosée à l'état de SO^4Ba)	»
II.	Matière	2gr,54
	Acide libre (KOH normal)	8cc,5
	Chlore combiné ($AgAzO^3$ normal)	8cc,62
	BaO 8mol,7 (pesée en SO^4Ba) soit	17cc,4

Si nous discutons la première analyse, 13mol,5 de baryte répondent à 27 équivalents dont 13,6 sous forme de chlorure et 13.4 sous forme d'acétate. La somme de ces poids ajoutée à l'acide libre donne un total de 3gr,983 au lieu de 4 gr. soumis à l'analyse.

La deuxième analyse répond à une autre préparation du même corps, et elle est plus satisfaisante encore que la première.

Le précipité $BaCl^2 + BaA^2 + 2A.H$ n'est pas un mélange de chlorure et d'acétate de baryum, car l'acétate de Ba est très soluble dans l'acide acétique, puisque la solution primitive obtenue en dissolvant CO^3Ba dans $C^2H^4O^2$ reste limpide pendant plusieurs mois, même après addition de quelques cristaux du précipité qui nous a occupé ; la solution primitive, beaucoup plus riche en acétate que la solution finale, n'est donc pas à l'état sursaturé.

Il est vrai que la présence du chlore pourrait diminuer la solubilité de l'acétate, mais alors cette perturbation serait à peu près immédiate, et cesserait quand la plus grande partie du chlore aurait disparu à l'état $BaCl^2$ insoluble. Au contraire le précipité se forme progressivement, et l'acétate ne disparait pas malgré l'agitation et les lavages à l'acide acétique pur. On doit donc admettre que l'acide acétique entraîné dans la précipitation par le chlore reste uni au dérivé chloré du baryum, en d'autres termes, le précipité est un acétochlorure :

$$BaCl.C^2H^3O^2 + C^2H^4O^2,$$

ce sel diffère de celui de Fritzche qui renferme $5H^2O$ de cristallisation au lieu de $C^2H^4O^2$.

Propriétés. — L'acétochlorure obtenu montre que le baryum ne possède pas la tétravalence du plomb et ne renferme que deux

valences basiques. Ce composé, peu soluble dans l'acide acétique, est soluble dans l'eau où il se comporte comme un mélange de chlorure, d'acétate et d'acide acétique.

Je me suis demandé si le baryum précipité dans ce composé n'avait pas acquis de propriétés radio-actives ; mais M. Curie qui a eu l'obligeance de l'examiner a reconnu qu'il n'en était rien, ou du moins que la radio-activité du baryum était inférieure au vingtième de celle de l'uranium.

La genèse de l'acétochlorure devrait fournir, soit du peroxyde d'acétyle, soit de l'ozone, soit de l'eau oxygénée :

$$2\,Ba(C^2H^3O^2)^2 + 2Cl = 2(BaCl.C^2H^3O^2) + (C^2H^3O)^2O^2.$$

En réalité, la liqueur exempte de chlore ne renferme aucun de ces corps, mais elle retient des acides condensés ; les gaz qui restent dissous pendant la réaction et qui s'échappent par échauffement ne contiennent pas d'ozone, mais un peu d'acide carbonique et probablement des composés oxygénés du chlore. Il semble donc que le peroxyde d'acétyle agit comme oxydant à l'endroit du solvant et du chlore ; toutefois je n'ai pas constaté la présence constante de chlorate dans les résidus.

Action du chlore à 100°. — Quand on opère à froid et que l'on sépare le précipité formé au bout de 15 heures, on constate que la liqueur se trouble de nouveau et que les précipités obtenus sont plus riches en chlore : l'un d'eux répondait à peu près à la formule :

$$BaCl^2 + 2\,BaCl.C^2H^3O^2 + 2\,C^2H^4O^2.$$

Mais en chauffant en vase clos, à 100°, la solution d'acétate de baryum saturée de chlore, la proportion de chlore augmente encore. Suivant l'excès de chlore j'ai trouvé 21 mol. $BaCl^2$ pour 5 d'acétate dans le précipité ; et même dans une opération où le liquide était devenu à peu près incolore j'ai trouvé le composé $BaCl^2 + H^2O$ et il n'y avait aucune pression dans le tube scellé, ni aucun corps jouissant des propriétés oxydantes, mais des acides chlorés à poids moléculaire élevé.

Une élévation de température semble donc favoriser la production du chlorure.

Acétate de calcium. — Ce sel se prépare en dissolvant la chaux CaO dans l'acide acétique pur, et, lorsqu'on ajoute une petite quantité d'anhydride, il se dépose à froid sous forme de dépôt volumineux, amorphe répondant à la formule :

$$Ca(C^2H^3O^2)^2 + C^2H^4O^2.$$

A chaud, on obtient des cristaux grenus de même composition : La molécule d'acide $C^2H^4O^2$ paraît donc faire partie intégrante de la molécule.

Cet acétate redissous dans l'acide acétique cristallisable, puis saturé de chlore, abandonne des cristaux transparents qui sont surtout constitués par l'acétate $Ca(C^2H^3O^2)^2,C^2H^4O^2$, et qui contiennent à peine 1 0/0 de chlore à l'état $CaCl^2$. Il ne se forme donc pas d'acéto-chlorure de calcium. L'addition d'une petite quantité d'eau ne provoque aucun précipité.

En résumé le chlore réagit à froid sur l'acétate de calcium en solution acétique, mais faiblement.

Acétate de magnésium. — La dissolution du magnésium métallique dans l'acide acétique pur donne facilement le composé $Mg(C^2H^3O^2)^2+1,5\,C^2H^4O^2$, assez soluble dans l'acide acétique. La saturation de cette solution par le chlore gazeux produit un dépôt de cristaux confus qui ont la composition du sel ci-dessus.

Donc l'action du chlore a pour effet de produire le dépôt du sel initialement dissous. Il n'en est plus de même si à 100 cc. de la solution on ajoute 5 0/0 d'eau. On obtient alors, suivant la concentration et la température de la solution, un dépôt de chlorure de magnésium $MgCl^2,6H^2O$, souillé d'une proportion d'acétate hydraté qui peut varier de 3 à 60 0/0. Mais dans aucun cas je n'ai constaté la formation d'un acéto-chlorure de magnésium.

Conclusion. — Donc, en dehors de l'eau qui pourrait provoquer au contact du chlore des phénomènes d'oxydation bien connus, le chlore sec agit sur les acétates anhydres dissous dans l'acide acétique pur. Le résultat de l'action varie avec la nature du métal dissous, et il n'est généralement pas troublé par la présence d'une petite quantité d'eau. Le plomb se transforme en tétracétate dont les propriétés thermiques sont particulières ; le baryum fournit un acétochlorure acide : le calcium et le magnésium déposent l'acétate acide initial avec traces de chlorures métalliques dissous. Enfin l'acétate de calcium acide paraît être d'une variété non encore signalée.

N° 74. — Sur les phényluréthanes des sucres ; par MM. L. MAQUENNE et W. GOODWIN.

On sait depuis près de 20 ans que les alcools polyatomiques à fonction simple, tels que la glycérine, l'érythrite, la mannite, la dulcite et même certaines lactones telles que la saccharine et l'iso-

saccharine réagissent sur l'isocyanate de phényle pour donner des phényluréthanes peu solubles (1).

La réaction n'avait pas encore été appliquée aux sucres proprement dits ; nous avons reconnu qu'elle réussit également bien avec les aldoses et les polyoses, sans qu'il y ait hydrolyse préalable de ceux-ci.

La meilleure manière d'obtenir ces combinaisons consiste à faire bouillir pendant quelques minutes un mélange du sucre employé avec un léger excès de carbanile (un quart en plus de la proportion théorique), dilué dans 8 volumes de pyridine anhydre. L'attaque se produit alors doucement, sans projections ni prise en masse du mélange ; le produit se colore à peine et il ne se forme que peu de diphénylurée, dont la présence est toujours gênante.

Lorsque la réaction est terminée on dessèche rapidement le tout dans une capsule chauffée au bain de sable et on épuise le résidu, d'abord par l'alcool bouillant, jusqu'à ce qu'une goutte du liquide filtré ne dépose plus d'aiguilles en s'évaporant sur une lame de verre, puis par l'eau chaude : le produit est immédiatement pur.

Les corps que l'on obtient ainsi sont amorphes ou microcristallins et généralement très peu solubles dans les réactifs usuels. Leur point de fusion est toujours indécis, ce qui tient à ce qu'ils se décomposent par la chaleur, en dégageant des gaz à odeur de carbanile.

Leur faible solubilité les rend inattaquables par les acides et les alcalis étendus, même à l'ébullition, et s'oppose à ce que l'on puisse en séparer pratiquement les sucres d'où ils dérivent : ils sont donc peu caractéristiques.

Ils ne réduisent pas la liqueur de Fehling, même dans le cas des aldoses, ce qui montre qu'ils ne renferment plus de fonction aldéhydique.

Nous avons pu ainsi préparer les phényluréthanes encore inconnues des pentoses, des hexoses et de quelques polyoses hydrolysables, entre autres le lactose, le tréhalose et le mélézitose.

La composition de ces différents corps ne varie qu'entre des limites assez étroites, ce qui oblige à n'employer pour l'analyse que des produits purifiés avec le plus grand soin. On verra néanmoins que les nombres trouvés s'accordent d'une façon aussi satisfaisante que possible avec ceux que donne la théorie, dans l'hypothèse d'une éthérification totale.

(1) Tiemann, *D. ch. G.*, t. 18, p. 968 et 2006.

Tétraphényluréthane du l.-arabinose $C^5H^6O^5(CONHC^6H^5)^4$. — Ce composé se présente sous la forme d'une poudre blanche, amorphe, complètement insoluble dans l'eau et très légèrement soluble dans l'alcool chaud, qui fond par chauffe rapide, sur le bloc, vers 250-255°. Trouvé : C, 63.01 ; H, 5.04 ; N, 9.02 — calculé : C, 63.26 ; H, 4.79 ; N, 8.95.

Tétraphényluréthane du l.-xylose. — Ce corps ne diffère du précédent, avec lequel il est isomère, que par sa moindre solubilité dans l'alcool et son point de fusion instantané, qui est voisin de 265-270°. Trouvé : C, 63.20 ; H, 4.75 ; N, 8.96.

Pentaphényluréthane du d.-glucose $C^6H^7O^6(CONHC^6H^5)^5$. — On l'obtient très facilement sous la forme d'une poudre amorphe, à peine soluble dans l'alcool bouillant et tout à fait insoluble dans l'eau, qui fond en se décomposant sur le bloc vers 255° (fusion instantanée). Trouvé : C, 63.33 ; H, 4.52 ; N, 9.04 — calculé : C, 63.49 ; H, 4.77 ; N, 9.03.

Pentaphényluréthane du d.-galactose. — Ce composé, qui ressemble beaucoup à son isomère, est un peu soluble dans l'alcool chaud, ce qui rend sa purification assez difficile ; il fond sur le bloc, en dégageant des gaz, vers 270°. Trouvé : C, 63.01 ; H, 5.01 ; N, 9.03.

La phényluréthane du *d.*-mannose forme une masse molle, soluble dans l'alcool, qu'il a été impossible de séparer complètement de la diphénylurée qui l'accompagne et par conséquent de soumettre à l'analyse.

Octophényluréthane du lactose $C^{12}H^{14}O^{11}(CONHC^6H^5)^8$. — Poudre blanche, un peu soluble dans l'alcool bouillant, complètement insoluble dans l'eau, qui fond vers 275-280°.

Ce corps ne réduit pas la liqueur de Fehling, même après une ébullition de quelques minutes avec un excès d'acide sulfurique à 10 0/0. Trouvé : C, 62.72 ; H, 4.94 ; N, 8.67 — calculé : C, 63.06 ; H, 4.79 ; N, 8.66.

Octophényluréthane du tréhalose. — Moins soluble que le précédent, avec lequel il est isomère, ce corps fond sur le bloc, en se décomposant, vers 283°. Trouvé : C, 62.98 ; H, 5.00 ; N, 8.72.

La phényluréthane du saccharose, soluble dans l'alcool et incristallisable, n'a pas pu être amenée à un état de pureté suffisant pour l'analyse.

Ennéaphényluréthane du mélézitose $C^{18}H^{21}O^{16}(CONHC^6H^5)^{11}$. — Amorphe, très peu soluble dans l'alcool bouillant et fond par

chauffe rapide, sur le bloc, vers 180°. Trouvé : C, 62.79; H, 4.99; N, 8.51 — calculé : C, 62.88; H, 4.79; N, 8.49.

Toutes ces données analytiques tendent à faire envisager les phényluréthanes des sucres comme des corps saturés, c'est-à-dire dans lesquels tous les oxhydryles disponibles ont été remplacés par autant de restes phénylcarbamiques ; elles se trouvent donc en désaccord avec celles de Tessmer, qui admet dans les phényluréthanes de la mannite et de la dulcite la présence de cinq molécules seulement de carbanile.

Nous avons cru alors nécessaire de reprendre à nouveau l'étude de ces composés, au double point de vue de leur composition élémentaire et du rendement que fournit leur préparation. Celui-ci, dans le cas de la mannite, est absolument quantitatif, à cause de l'insolubilité complète du produit dans tous les réactifs.

Nous avons en outre préparé la phényluréthane de la perséite, qui n'a pas encore été signalée, de manière à étendre aussi loin que possible la généralisation de nos résultats. Dans tous les cas, ainsi qu'on va le voir, la réaction s'est montrée normale et complète, d'où il faut conclure que les produits examinés autrefois par Tessmer n'avaient pas été totalement éthériflés.

Hexaphényluréthane de la mannite $C^6H^8O^6(CONHC^6H^5)^6$. — Poudre formée d'aiguilles microscopiques extrêmement fines, insoluble dans l'eau et l'alcool bouillants, fusible par chauffe rapide sur le bloc à 303°. Trouvé : C, 64.10; H, 5.25; N, 9.49 — calculé : C, 64.28; H, 4.91; N, 9.37.

Un décigramme de mannite pure a donné $0^{gr},4942$ de produit, ce qui correspond à un rendement de 494 0/0, identique au rendement calculé 492, dans l'hypothèse d'une combinaison hexacarbamique.

Hexaphényluréthane de la dulcite. — Ce corps, qui ressemble au précédent, fond en se décomposant vers 315°. Trouvé : C, 64.20; H, 5.02; N, 9.39.

Heptaphényluréthane de la perséite $C^7H^9O^7(CONHC^6H^5)^7$. — Poudre blanche insoluble dans tous les réactifs et fusible sur le bloc vers 297°. Trouvé : C, 64.16; H, 5.00; N, 9.30 — calculé : C, 64.30; H, 4.88; N, 9.38.

Sa préparation donne un rendement de 491 0/0, identique encore au rendement calculé 493.

Nous ajouterons que les isocyanates de la série grasse paraissent agir sur les sucres de la même manière que le carbanile ; nous avons en effet obtenu, en chauffant pendant 5 heures à 130° un

mélange de mannite et d'éther cyanique en excès, un produit amorphe, insoluble dans l'eau et l'alcool, fusible avec indécision vers 270°, qui ressemblait sous tous les rapports aux phényluréthanes ci-dessus décrites et dans lequel on a dosé 13.76 0/0 d'azote, la théorie exigeant 13.81 pour la formule $C^6H^8O^6(CONHC^2H^5)^6$ d'une hexaéthyluréthane.

L'action des éthers isocyaniques, et en particulier celle du carbanile, sur les sucres, est donc générale; elle se porte sur tous les oxhydryles, sans exception, quelle que soit la nature du sucre employé, et permet en conséquence d'obtenir une éthérification totale, aussi aisément qu'avec l'anhydride acétique et l'acétate de sodium.

N° 75. — Synthèses de sucres à partir du trioxyméthylène et du sulfite de soude; par MM. A. SEYEWETZ et GIBELLO.

Les travaux de Butlerow (1), Tollens (2), Lœw (3) et Fischer (4) ont montré la possibilité de transformer par l'action des bases la formaldéhyde, en composés appartenant à la classe des sucres.

Lœw a, le premier, fixé les conditions précises dans lesquelles doit être effectuée la condensation pour obtenir les composés sucrés qu'il avait primitivement désignés sous le nom de Formose, de β-Formose et de Méthose. Fischer a reconnu par la transformation en osazones des sucres obtenus par Lœw, que le composé désigné sous le nom de Formose était un mélange de plusieurs composés sucrés. Il a pu isoler à partir de ce mélange deux osazones bien définies dont l'une dérive de l'α-acrose et l'autre d'un sucre auquel il a donné le nom de Formose, que Lœw avait attribué au mélange.

Jusqu'ici on s'était borné seulement à l'étude de la transformation en sucre de la formaldéhyde. Son polymère, le trioxyméthylène, n'avait pas été expérimenté dans cette voie probablement à cause de son insolubilité dans l'eau et aussi de sa facile altérabilité sous l'influence des solutions alcalines qui constituaient ses seuls dissolvants.

L'un de nous ayant montré récemment la grande solubilité

(1) *Comptes rendus*, t. 53, p. 145; *Lieb. Ann.*, t. 120, p. 295.

(2) *D. ch. G.*, t. 15, p. 1629; t. 16, p. p. 919.

(3) *Journ. f. prakt. Ch.*, t. 33, p. 321; t. 34, p. 51. — *D. ch. G.*, t. 21, p. 270; t. 22, p. 470 et 478.

(4) *D. ch. G.*, t. 21, p. 988; t. 22, p. 359.

du trioxyméthylène dans les solutions de sulfite de soude (1), nous avons recherché la possibilité de transformer ce composé ainsi dissous en dérivés sucrés. Nous avons reconnu que ces solutions, qui ne subissent aucune transformation appréciable à la température ordinaire, donnent, par contre, facilement naissance à des composés sucrés lorsqu'on les chauffe au bain-marie et plus rapidement à l'ébullition.

Le sulfite alcalin, en raison de ses propriétés réductrices, favorise la condensation et paraît réduire à son minimum l'oxydation qui accompagne toujours cette condensation dans l'action des bases même faibles sur la formaldéhyde.

Suivant les proportions relatives de sulfite alcalin et de trioxyméthylène, on obtient soit un composé sucré incolore, soit coloré en jaune ou même en brun avec une forte odeur de caramel.

Nous avons fait varier méthodiquement dans cette réaction les proportions relatives de sulfite alcalin et de trioxyméthylène, ainsi que le degré de dilution du mélange et avons comparé les rendements en composé sucré brut obtenu. Pour apprécier ce rendement, nous transformions le produit brut en osazones correspondantes par la méthode de Fischer (2). C'est en chauffant à l'ébullition une solution de sulfite de soude anhydre au 1/10 renfermant un poids de trioxyméthylène 20 fois plus petit que celui du sulfite que nous avons obtenu le meilleur rendement en osazones brutes.

Après 10 minutes, toute odeur de formaldéhyde a disparu, le mélange a une couleur jaunâtre et possède une forte odeur de caramel. On le transforme ensuite en osazones par chauffage avec l'acétate de phénylhydrazine. Le rendement en osazones brutes diminue à mesure qu'on augmente la quantité de trioxyméthylène pour un même poids de sulfite alcalin. En employant poids égaux des réactifs dissous dans un volume d'eau cinq fois plus grand que leur poids, le rendement en osazone brute est réduit des 2/3, mais le liquide final est incolore et ne brunit pas, même si on prolonge beaucoup l'ébullition. La réaction dure alors 2 h. 3/4 environ.

Etude des osazones brutes. — Les osazones qui prennent naissance dans les opérations qui renferment des quantités variables de réactifs ne paraissent pas identiques. Les unes sont huileuses, les autres solides, et ces dernières n'ont pas toutes le même aspect. Les composés sucrés qui en dérivent ne semblent donc pas être les mêmes.

(1) Lemoine et Seyewetz, *Bull. Soc. chim.*, 1903, t. 27, p. 1211.
(2) *D. ch. G.*, t. 21, p. 988.

Nous avons cherché d'abord à isoler les différentes osazones que l'on peut obtenir sans tenir compte des modifications que peut apporter la variation des proportions de réactifs. Dans ce but 100 gr. d'osazones brutes (1) provenant d'une série de dix opérations faites avec des proportions variables de sulfite de soude, de trioxyméthylène et d'eau ont été soumises au traitement suivant que nous avons adopté après des essais nombreux, car il permet plus facilement la séparation des osazones.

On a épuisé d'abord les osazones brutes par l'alcool à 80° dans le but d'isoler l'α-acrosazone qui, d'après Fischer, doit rester insoluble dans ce réactif. Le résidu insoluble est un composé solide cristallin de couleur jaune foncé. Purifié par cristallisation dans l'alcool, ce résidu ne nous a pas permis d'isoler l'α acrosazone, mais un produit cristallin jaune clair qui après plusieurs cristallisations possède un point de fusion constant de 148°. Ce corps possède le point de fusion et les propriétés de la β-formosazone; il a été obtenu par Lœw en isomérisant dans l'alcool bouillant, de la formosazone fusible à 123° obtenue dans l'action des bases sur la formaldéhyde.

L'alcool à 80° qui a servi au lavage des osazones brutes est coloré en brun. On chasse l'alcool et l'eau par évaporation au bain-marie; il reste une huile brune. Cette huile est épuisée par le benzène bouillant d'où se dépose par refroidissement une poudre jaune cristalline qui, après des cristallisations répétées dans le benzène, donne des cristaux lamellaires jaune pâle, d'éclat micacé fondant à 131°. C'est le point de fusion de la *glycérosazone*.

L'analyse élémentaire de cette osazone nous a donné les résultats suivants. Trouvé : C, 66.56; H, 5.74; N, 20.65 — calculé pour $C^{15}H^{16}N^4O$: C, 67.16; H, 5.97; N, 20.89.

Cette composition, ainsi que les propriétés de la substance, paraissent confirmer l'hypothèse de la glycérosazone.

Le résidu insoluble dans le benzène bouillant provenant de l'extraction précédente cristallise facilement dans l'alcool à 50 0/0. Après purification par des cristallisations répétées, il se présente en lamelles cristallines brillantes à peine colorées, infusibles, dont nous n'avons encore pu déterminer jusqu'ici la nature avec certitude. Elles paraissent être formées par un sulfite double de phénylhydrazine et de sodium.

(1) Ces osazones brutes provenaient à peu près toutes de composés sucrés incolores, deux opérations seulement sur dix ayant donné naissance à des composés sucrés colorés.

Etude comparative des osazones pouvant prendre naissance avec les composés sucrés incolores et colorés. — Nous avons transformé séparément les composés sucrés bruts provenant de deux opérations donnant naissance, l'une à des composés sucrés incolores, l'autre à des composés sucrés colorés, dans le but de déterminer quels sont les composés sucrés qui se forment dans chaque cas.

Pour produire du sucre incolore, on a chauffé à l'ébullition jusqu'à disparition de l'odeur de formaldéhyde :

100 grammes de trioxyméthylène.
100 grammes de sulfite de soude anhydre.
1 litre d'eau.

Pour former le sucre coloré, on a employé pour le même poids de trioxyméthylène une quantité double de sulfite de soude anhydre dissous dans un volume d'eau deux fois plus grand.

La première opération dure 2 h. 3/4 environ, la seconde est terminée après 1/4 d'heure.

On a transformé ensuite les sucres bruts en osazones à la manière habituelle en employant pour chacun d'eux :

200 grammes de phénylhydrazine.
100 grammes d'acide acétique.

et portant ensuite les mélanges au bain-marie bouillant.

Nous avons constaté que dans ces deux opérations, si on refroidit les mélanges après 5 minutes de chauffage, ils abandonnent une quantité importante d'un composé cristallin jaune clair qui, recueilli immédiatement et purifié par plusieurs cristallisations dans l'eau alcoolique à 50 0/0, possède un point de fusion fixe de 123°. C'est ce point de fusion qu'indique Lœw pour la formosazone qu'il a obtenue à partir de la formaldéhyde.

Cette osazone possède, du reste, toutes les propriétés de la formosazone de Lœw. La plus caractéristique est l'isomérisation qu'elle peut subir en maintenant pendant 24 heures à l'ébullition sa solution alcoolique. Son point de fusion s'élève peu à peu et atteint finalement 148°, qu'il ne dépasse pas. Le produit s'est alors transformé, d'après Lœw, en un composé isomère, la β-formosazone.

Le dosage d'azote sur la substance non isomérisée nous a donné les résultats suivants : trouvé, 15.81 — calculé pour $C^{18}H^{22}O^4N^4$: 15.64.

C'est sous forme de composé isomérisé que nous avons obtenu plus haut la formosazone (fusible à 148°) dans le traitement des osazones brutes provenant du mélange des opérations faites avec des proportions variables de sulfite de soude et de trioxyméthylène. L'isomérisation s'est donc peut-être produite dans ce cas par suite du chauffage prolongé (1 h. 1/2) de l'acétate de phénylhydrazine avec le sucre brut, durée de chauffage que nous avions primitivement adoptée, car elle est nécessaire pour obtenir la transformation complète des sucres en osazones.

Après séparation de l'osazone qui s'est déposée par refroidissement après 5 minutes de chauffage, on maintient au bain-marie bouillant le mélange des sucres bruts avec l'acétate de phénylhydrazine pendant 1 h. 1/2 environ. On laisse ensuite refroidir les solutions et on décante l'eau qui surnage les osazones rassemblées sous forme d'huile au fond du liquide. On soumet alors ces osazones brutes d'abord à l'épuisement à froid par l'alcool à 80° dans le but de séparer l'α-acrosazone insoluble, puis on évapore l'alcool et on reprend le résidu par le benzène bouillant. On fait enfin cristalliser le résidu insoluble dans le benzène bouillant, dans l'alcool à 50°. Tous ces traitements sont faits identiquement comme nous l'avons déjà indiqué plus haut à propos de la séparation des osazones provenant du mélange des sucres obtenus dans la série des opérations où l'on a fait varier les proportions relatives d'eau, de sulfite et de trioxyméthylène.

En opérant ainsi, on a pu isoler de la *formosazone*, qui a été obtenue comme nous l'avons vu aussi bien à partir des composés sucrés incolores que colorés. On a obtenu en outre avec le composé sucré coloré, *de l'α-acrosazone*, *de la glycérosazone* et *le composé infusible insoluble dans le benzène bouillant* signalé plus haut et que nous croyons être une combinaison de sulfite de sodium et de sulfite de phénylhydrazine. Avec le composé sucré incolore, nous n'avons pu isoler aucune de ces dernières osazones, mais seulement de la formosazone et le composé infusible insoluble dans le benzène bouillant.

Dans le traitement des osazones provenant du sucre coloré on a remarqué que les eaux-mères alcooliques de cristallisation de l'α-acrosazone précipitent par addition d'eau et donnent une petite quantité d'un produit cristallin jaune d'une couleur différente de celle de l'α-acrosazone et fondant à 155°.

Après deux cristallisations dans l'alcool, son point de fusion s'élève à 160-161°, mais le produit est en trop faible quantité pour permettre de le purifier par de nouvelles cristallisations. Dans ses

recherches sur les osazones obtenues à partir du formose brut, Fischer a isolé dans des conditions analogues à celles que nous venons d'indiquer une osazone fondant à 144° qui, par un grand nombre de cristallisations dans l'alcool, fond finalement à 204° et qu'il a identifiée avec la glucosazone. Peut-être avons-nous affaire au même composé, mais la faible quantité que nous en avons obtenue ne nous a pas permis jusqu'ici de nous en assurer.

Etude des sucres bruts. — Nous avons purifié les sucres bruts incolores et colorés obtenus avec les deux proportions de réactifs indiquées plus haut, dans le but de constater s'ils sont fermentescibles et doués de pouvoir rotatoire. A cet effet, nous avons évaporé au bain-marie les solutions sucrées en séparant les sels qui se déposent en refroidissant à plusieurs reprises le liquide pendant l'évaporation. Lorsque le composé sucré a été amené à l'état de sirop, on le dissout dans l'alcool à 80° bouillant, d'où on le précipite par un mélange d'éther et de ligroïne. On sépare ainsi la presque totalité du sulfite et du sulfate.

Action du sulfite de soude sur la formaldéhyde. — En remplaçant dans les réactions précédentes le trioxyméthylène par une quantité correspondante de formaldéhyde (solution commerciale), nous n'avons pu isoler ni glycérosazone, ni α-acrosazone, ni l'osazone que nous croyons dérivée du glucose. Qu'il s'agisse de la formation du composé sucré incolore ou de celle du composé sucré coloré, nous n'avons obtenu dans les deux cas que la formosazone de Lœw et la combinaison sulfitée de phénylhydrazine et de sodium dont nous avons parlé plus haut.

Conclusions. — 1° Le trioxyméthylène chauffé avec des solutions de sulfite de soude donne donc facilement naissance à des composés sucrés qui paraissent inactifs et non fermentescibles ;

2° Ces composés sucrés semblent différents suivant les proportions relatives de trioxyméthylène, de sulfite alcalin et d'eau que l'on met en présence;

3° Non seulement la transformation du trioxyméthylène en sucre paraît avoir lieu ainsi beaucoup plus facilement que celle de la formaldéhyde par l'action des bases, mais les sucres obtenus dans le premier cas diffèrent notablement de ceux obtenus dans le deuxième quand on emploie certaines proportions de trioxyméthylène, de sulfite de soude et d'eau ;

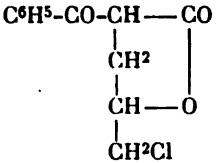
4° Enfin, la formaldéhyde commerciale chauffée avec les solutions aqueuses de sulfite de soude ne paraît pas donner naissance

à certains composés sucrés que l'on peut obtenir dans les mêmes conditions avec le trioxyméthylène.

(École de chimie industrielle de Lyon).

N° 76. — Sur de nouvelles synthèses effectuées au moyen des molécules renfermant le groupe méthylène associé à un ou deux radicaux négatifs. (II) Action de l'épichlorhydrine sur les éthers acétonedicarboniques sodés; par **MM. A. HALLER** et **F. MARCH.**

Dans une première communication (1), l'un de nous a montré que le produit de l'action de l'épichlorhydrine sur l'éther benzoylacétique sodé était principalement constitué par une lactone cétonique de formule



MM. W. Traube et Erich Lehmann (2) ont montré à la même époque que l'épichlorhydrine formait avec l'éther acétylacétique sodé un composé du même genre auquel ils ont assigné une formule analogue.

Les éthers acétonedicarboniques renfermant deux méthylènes compris entre des radicaux négatifs, il nous a paru intéressant d'effectuer une condensation entre ces éthers et l'épichlorhydrine.

Condensation de l'acétonedicarbonate d'éthyle sodé avec l'épichlorhydrine. — Le dérivé sodé de l'éther acétonedicarbonique obtenu en traitant 101 gr. (1/2 mol.) de cet éther par 11gr,5 de sodium dissous dans 100 gr. environ d'alcool absolu est additionné de 46 gr. d'épichlorhydrine; on ne constate aucun échauffement. Le mélange est alors maintenu à 60° environ sur un bain-marie avec réfrigérant à reflux pendant 4 à 5 heures. Il se forme un léger dépôt blanc constitué par le sel de soude du produit cherché, mais ce sel est trop déliquescent à l'air pour être analysé. Après avoir distillé l'alcool sous pression réduite, traité par l'eau, enlevé l'excès d'épichlorhydrine au moyen de l'éther, acidulé par SO^4H^2

(1) *Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. 21, p. 564, et t. 31, p. 285; *C. R.*, t. 132, p. 1459.

(2) *D. ch G.*, t. 32, p. 720; t. 34, p. 1971.

et de nouveau épuisé la solution avec de l'éther, on obtient une huile jaune épaisse qui donne d'abord, à la distillation dans le vide, de l'éther acétonedicarbonique passant vers 135-140° sous 15 mm. non transformé, mais qui se décompose rapidement dès que la température s'élève. Pour l'isoler à l'état de pureté, on se voit obligé de passer par son sel de cuivre.

Sel de cuivre. — Le liquide alcoolique de la réaction précédente est additionné peu à peu d'une solution d'acétate de cuivre. Dans ces conditions, on obtient un précipité cristallin d'un vert foncé d'abord, puis beaucoup plus clair; c'est un mélange du sel de cuivre de l'éther acétonedicarbonique fondant à 142-143° et du sel de cuivre du produit cherché. On peut les séparer grâce à leur différence de solubilité dans l'alcool bouillant. Le premier de ces sels est, en effet, très soluble, tandis que le second, fort peu soluble, reste sous la forme d'une poudre vert-clair qui, après plusieurs traitements à l'alcool bouillant, fond à 224-225°.

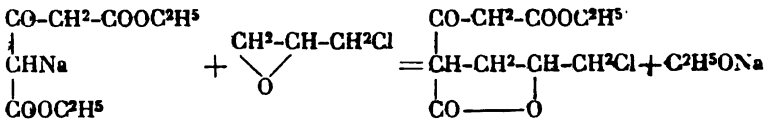
Ce sel de cuivre est insoluble dans l'eau, le chloroforme, l'éther et très peu soluble dans l'alcool bouillant. L'acide acétique cristallisable le dissout en le décomposant partiellement et en fournissant de l'acétate de cuivre ; il est un peu soluble dans l'éther acétique. L'analyse lui assigne la composition $(C^{10}H^{12}O^5Cl)^2Cu$, bien que les chiffres obtenus soient un peu faibles en cuivre et en chlore. Pour éviter la volatilisation partielle du cuivre à l'état de chlorure cuivreux par suite de la présence du chlore, on a d'abord traité le sel par l'NO^3H, évaporé au B.-M. puis calciné.

Analyse : 0^{gr},4024 de substance ont donné 0^{gr},0544 de CuO; 0^{gr},4172 de substance ont fourni 0^{gr},2030 d'AgCl — soit en centièmes, calculé pour $(C^{10}H^{12}O^5Cl)^2Cu$: Cu, 11.29; Cl, 12.72 — trouvé : Cu, 10.78 ; Cl, 12.04.

Produit régénéré du sel de cuivre. — Le sel de cuivre précédent est traité par SO^4H^2 étendu de deux fois son poids d'eau. Après avoir épuisé la solution avec de l'éther, lavé à l'eau, séché sur du sulfate de soude anhydre, distillé le solvant, on obtient une huile légèrement jaunâtre que l'on sèche complètement sous une cloche à vide.

Analyses : (I) 0^{gr},2849 de substance ont donné 0^{gr},1430 d'H^2O et 0^{gr},5170 de CO^2 ; (II) 0^{gr},2539 de substance ont donné 0^{gr},1266 d'H^2O et 0^{gr},4574 de CO^2 — soit en centièmes, trouvé : H, 5.57 et 5.54 ; C, 49.48 et 49.13. — Dosage de chlore : 0^{gr},5321 de substance ont fourni 0^{gr},2743 d'AgCl — soit en centièmes, trouvé : Cl, 12,75 — calculé pour $C^{10}H^{13}O^5Cl$: H, 5.23 ; C, 48.29 ; Cl, 14.85.

Nous observons ici comme dans l'analyse du sel de cuivre des chiffres trop faibles en chlore, un peu trop élevés en carbone, ce qui dénote la présence d'une faible quantité d'éther acétonedicarbonique, malgré tous les efforts tentés pour l'enlever, mais aucun doute n'est possible sur la nature du composé qui s'est bien formé suivant l'équation



car sa constitution se trouve démontrée par la suite au moyen de dérivés cristallisés plus commodes à purifier.

Semicarbazone de la cétolactone chlorée éthylique. — 4 gr. de cette huile ont été traités par 2 gr. de chlorhydrate de semicarbazide et 4 gr. d'acétate de soude dissous dans le moins d'eau possible. Le mélange est additionné de la quantité d'alcool suffisante pour dissoudre le tout et au bout de quelques heures on obtient un abondant précipité cristallin. On étend d'eau distillée, on essore à la trompe et on fait cristalliser dans l'alcool bouillant. Cette semicarbazone se présente sous la forme de cristaux incolores fondant à 117-118°; elle est insol. dans l'eau, très sol. dans l'alcool bouillant, assez sol. dans l'éther. L'analyse conduit aux résultats suivants :

Analyses : (I) 0^{gr},2056 de substance ont donné 0^{gr},3138 de CO^2 et 0^{gr},1082 d'H^2O ; (II) 0^{gr},1924 de substance ont donné 0^{gr},0972 d'H^2O. — Azote : 0^{gr},3534 de substance ont dégagé 38 cc. d'azote mesuré humide à 7° sous 766^{mm},2. — Chlore : 0^{gr},2633 de substance ont fourni 0^{gr},1182 d'AgCl — d'où en centièmes, trouvé : C, 41.62 ; H, 5.84 et 5.61 ; N, 13.09 ; Cl, 11.10 — calculé pour $C^{11}H^{16}N^2O^5Cl + 0{,}5H^2O$: C, 41.97 ; H, 5.40 ; N, 13.35 ; Cl, 11.29.

Semicarbazone de l'acétonedicarbonate d'éthyle. — Lorsque l'huile précédente contient des traces notables d'éther acétonedicarbonique, la semicarbazone obtenue ne fond plus à 118-119°, mais entre cette température et 94°, qui n'est autre que le point de fusion de la semicarbazone de l'éther acétonedicarbonique. Cette dernière n'ayant pas encore été signalée, nous l'avons préparée pour la comparer, par le même procédé. La précipitation a lieu au bout d'une 1/2 heure. Elle cristallise parfaitement par refroidissement d'une solution alcoolique bouillante et fond à 94-95°.

Analyse : 0^{gr},2401 de substance donnent 0^{gr},4099 de CO^2 et 0^{gr},1467 d'H^2O ; 0^{gr},2271 de substance dégagent 31^{cc},6 d'azote mesuré humide à 9° sous 754^{mm},9 — soit en centièmes, trouvé : C, 46.55 ; H, 6.78 ; N, 16.54 — calculé pour $C^{10}H^{17}O^5N^3$: C, 46.33 ; H, 6.56 ; N, 16.21.

Condensation de l'épichlorhydrine avec l'acétonedicarbonate de méthyle sodé. — Cette condensation a été conduite de la même façon que celle de l'éther éthylique. Avec 87 gr. d'éther on a obtenu environ 90 gr. de dérivé cuivrique purifié.

Dérivé cuivrique de la cétolactone chlorée méthylique. — Ce dérivé, vert-clair, fond à 204-205°. Comme pour le dérivé éthylique correspondant, l'analyse donne des chiffres un peu faibles en chlore.

Analyse : 0^{gr},3472 de substance fournissent 0^{gr},0508 de CuO ; 0^{gr},3788 de substance fournissent 0^{gr},1779 d'AgCl et 0^{gr},5821 de substance fournissent 0^{gr},2784 d'AgCl — soit en centièmes, trouvé : Cu, 11.66 ; Cl, 11.62 et 11.83 — calculé pour $(C^9H^{10}O^5Cl)^2Cu$: Cu, 11.9 ; Cl, 13.3.

Cétolactone chlorée méthylique. — Ce sel de cuivre traité également par SO^4H^2 étendu conduit à une huile faiblement colorée en jaune, fournissant à l'analyse les nombres suivants : 0^{gr},3308 de substance donnent 0^{gr},5663 de CO^2 et 0^{gr},1493 de H^2O — soit en centièmes, trouvé : C, 46.64 ; H, 5.01 — calculé pour $C^9H^{11}O^5Cl$: C, 46.06 ; H, 4.69.

Semicarbazone. — Ce produit a été caractérisé par la semicarbazone. C'est un précipité blanc qu'on fait cristalliser dans l'alcool méthylique bouillant dans lequel il est très soluble et qui se dépose par refroidissement. Il fond à 132-133°.

Analyses : 0^{gr},2480 de substance donnent 0^{gr},3641 de CO^2 et 0^{gr},1148 d'H^2O ; 0^{gr},3015 de substance donnent 0^{gr},1442 d'AgCl ; 0^{gr},1981 de substance dégagent 22 cc. d'azote mesuré sur l'eau à 6° sous 764^{mm},27 — soit en centièmes, trouvé : C, 40.05 ; H, 5.14 ; Cl, 11.83 ; N, 13.58 — calculé pour $C^{10}H^{14}O^5ClN^3 + 0{,}5H^2O$: C, 39.94 ; H, 4.99 ; Cl, 11.81 ; N, 13.97.

Etherification. — La réaction la plus intéressante de ces composés, réaction qui permet de fixer d'une façon certaine leur constitution, nous est fournie par leur étherification et nous conduit à l'étude de composés dihydrofurfuraniques.

Une solution alcoolique de cétolactone chlorée éthylique est saturée par de l'acide chlorhydrique sec et abandonnée à elle-

même pendant 48 heures. Après avoir absorbé l'acide chlorhydrique et l'alcool dans le vide par de la potasse, on traite par l'eau et on épuise avec de l'éther. La solution éthérée lavée à plusieurs reprises avec du carbonate de soude est décantée, séchée sur du sulfate de soude anhydre et distillée. Par fractionnement sous pression réduite on obtient une huile bouillant à 198-199° avec un rendement de 60 0/0 environ. — A l'analyse ce produit fournit des nombres un peu faibles en carbone, trop élevés en chlore, résultant d'une fixation probable d'acide chlorhydrique sur la molécule nouvelle, mais correspondant néanmoins à $C^{12}H^{17}O^5Cl$, comme le montrent d'ailleurs aussi les réactions ultérieures.

Analyses : 0gr,3018 de substance donnent, en effet, 0gr,5688 de CO^2 et 0gr,1689 de H^2O. (I) 0gr,6689 de substance fournissent 0gr,3869 d'AgCl; (II) 0gr,6032 de substance fournissent 0gr,3463 d'AgCl — soit en centièmes, trouvé : C, 51.40; H, 6.21; Cl, 14.31 et 14.20 — calculé pour $C^{12}H^{17}O^5Cl$: C, 52.08; H, 6.15; Cl, 12.84.

Ce nouveau composé ne précipite plus avec l'acétate de cuivre et ne se combine pas avec la semicarbazide; ces faits montrent que la fonction cétonique a disparu et que le complexe -CO-CH^2-COOR a été modifié.

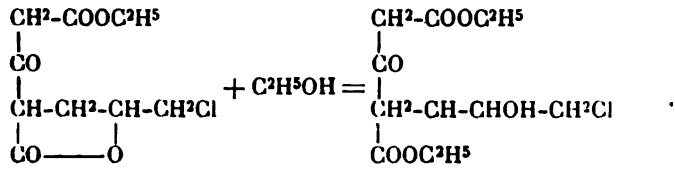
Si l'on chauffe cet éther (28 gr.) avec de l'eau (100 gr.), en présence de carbonate de potasse (6gr,9), pendant 48 heures à l'ébullition, on observe après refroidissement la prise en masse de l'huile qui s'était déposée. Quant à la solution aqueuse elle ne contient pas de chlorure de potassium; évaporée et épuisée avec du chloroforme, elle fournit une huile qui se décompose à la distillation en donnant naissance au même produit cristallisé. Ces cristaux fondent à 57-58° et distillent à 141-143° sous 17 mm. Ils sont très solubles dans l'éther et dans l'alcool, possèdent une odeur rappelant celle des dérivés hydrofurfuraniques et répondent à la formule $C^9H^{13}O^3Cl$ comme le montrent les analyses suivantes :

Analyses : (I) Substance, 0gr,2667; CO^2, 0gr,5170; H^2O, 0gr,1506; (II) substance, 0gr,2927; CO^2, 0gr,5679; (III) substance, 0gr,4918; AgCl, 0gr,3466 — soit en centièmes, trouvé : C, 52.87 et 52.91; H, 6.28; Cl, 17.43 — calculé pour $C^9H^{13}O^3Cl$: C, 52.81; H, 6.36; Cl, 17.36.

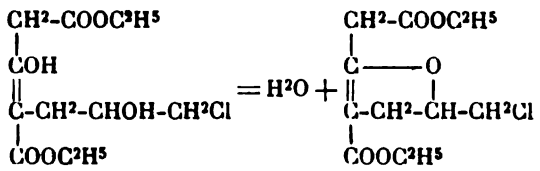
Ce corps diffère du précédent par fixation d'une molécule d'eau avec élimination d'une molécule d'alcool et d'une molécule d'acide carbonique.

Sa formation au moyen de la cétolactone peut s'interpréter de la façon suivante :

L'éthérification de cette lactone donne d'abord naissance à l'éther suivant :

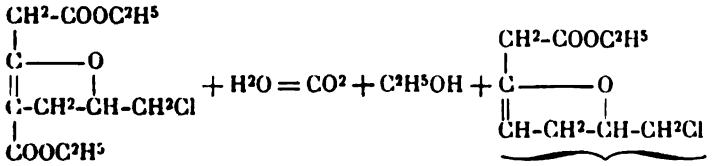
(I)


Mais cet éther, une fois préparé, se déshydrate par suite de sa transformation en sa forme tautomère énolique et conduit à un dérivé dihydrofurfuranique chloré ($C^{12}H^{17}O^5Cl$) :

(II)


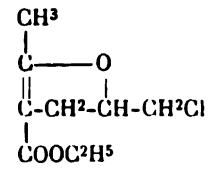
Nous avons vu ci-dessus que ce dernier éther accuse à l'analyse une teneur en chlore un peu trop élevée; ce fait peut s'expliquer par la présence d'une double liaison qui facilite probablement la fixation d'un peu d'acide chlorhydrique.

La production du composé cristallisé $C^9H^{13}O^3Cl$ fondant à 57-58° aux dépens de l'éther dihydrofurfuranique, ainsi que sa constitution, peuvent s'interpréter de la façon suivante :



(a).

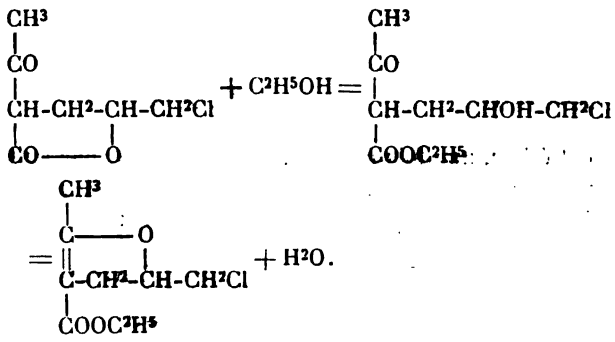
ou bien



(b).

Pour établir à laquelle des deux formules (*a*) ou (*b*) répond le corps cristallisé, nous avons éthérifié l'acétyl-chloro-γ-valérolac-

tone, obtenue par MM. Traube et Lehmann (1) dans l'action de l'épichlorhydrine sur l'acétylacétate d'éthyle sodé. Cette éthérification, conduite de la façon décrite plus haut, se produit suivant l'équation :



Nous avons ainsi obtenu, avec un très bon rendement, un produit parfaitement cristallisé et fondant au même point, 57-58°, que l'éther précédent. Leur identification a été établie par les points de fusion et l'analyse. 0gr,3587 de substance ont donné 0gr,6951 de CO^2 et 0gr,2216 de H^2O — soit en centièmes, trouvé : C, 52.85; H, 6.86 — calculé pour $C^9H^{13}O^3Cl$: C, 52.81; H, 6.36.

La constitution de ce composé répond donc bien à la formule (*b*), c'est-à-dire à l'éther éthylique de l'*acide α-chlorométhyle-α'-méthyl-α-β-dihydrofurfurane-β'-carbonique*.

Cet acide s'obtient facilement par saponification de l'éther au moyen de la potasse alcoolique. On l'extrait avec de l'éther dans lequel il est très soluble, après avoir chassé l'alcool et acidulé par SO^4H^2. Il se présente en cristaux incolores fondant à 108-109° et correspond bien au composé $C^7H^9O^3Cl$, comme le montrent les analyses suivantes : 0gr,2471 de substance donnent 0gr,4357 de CO^2 et 0gr,1212 d'H^2O; 0gr,5264 de substance donnent 0gr,4171 d'AgCl — soit en centièmes, trouvé : C, 48.09; H, 5.45; Cl, 19.60 — calculé pour $C^7H^9O^3Cl$: C, 47.60; H, 5.09; Cl, 20.11.

Action de l'eau sur la cétolactone chlorée. — La cétolactone chlorée éthylique (25 gr.) a été chauffée à l'ébullition avec une solution aqueuse de carbonate de potasse (6gr,9) pendant 48 heures. On observe un abondant dégagement de CO^2. Quand toute l'huile a disparu, on épuise avec de l'éther qui n'enlève à peu près rien au liquide, on évapore à sec la solution aqueuse et on lave le

(1) Traube et Lehmann, *D. ch. G.*, t. 34, p. 1989.

résidu avec de l'alcool absolu. La liqueur alcoolique est distillée et l'alcool étant éliminé, on fractionne le produit restant. On obtient de la sorte un liquide bouillant à 170-175° sous 13 mm., qui a, d'après l'analyse, la composition $C^6H^{12}O^3$. 0^{gr},2184 de substance donnent, en effet, 0^{gr},4348 de CO^2 et 0^{gr},1754 d'H^2O — soit en centièmes, trouvé : C, 54.30; H, 8.97 — calculé : C, 54.54; H, 9.09.

Ce composé n'est autre que CH^3-CO-CH^2-CH^2-CHOH-CH^2OH déjà décrit par MM. Traube et Lehmann (*loc. cit.*) et obtenu par ces auteurs dans l'action de l'eau sur l'acétylchloro-γ-valérolactone.

Avec notre cétolactone chlorée la réaction s'est donc passée suivant l'équation :

$$2\begin{pmatrix} CO\text{-}CH^2\text{-}COOC^2H^5 \\ | \\ CH\text{-}CH^2\text{-}CH\text{-}CH^2Cl \\ | \quad\quad | \\ CO\text{——}O \end{pmatrix} + 4H^2O + CO^3K^2$$
$$= 2C^2H^5OH + 2KCl + 5CO^2 + 2(CH^3\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CHOH\text{-}CH^2OH)$$

Copulation des cétolactones chlorées dérivées des éthers acétonedicarboniques et benzoylacétique avec les chlorures de diazobenzène et le p.-diazotoluène. — Les dérivés sodés de ces cétolactones jouissent de la propriété, sou s'influence des diazoïques, de se couper entre le groupement cétonique et l'atome de carbone relié au groupement lactonique, en fournissant un dérivé azoïque ou hydrazone à fonction lactonique. C'est ainsi que les cétolactones chlorées éthylique et méthylique fournissent le même composé avec élimination d'éther malonique acide, suivant l'équation :

$$\begin{matrix} CO\text{-}CH^2\text{-}COOR \\ | \\ CH\text{-}CH^2CH\text{-}CH^2Cl \\ | \quad\quad | \\ CO\text{——}O \end{matrix} + HON^2C^6H^5 = \begin{matrix} COOR \\ | \\ CH^2 \\ | \\ COOH \end{matrix} + \begin{matrix} C^6H^5\text{-}N^2\text{-}CH\text{-}CH^2\text{-}CH\text{-}CH^2Cl \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad | \quad\quad | \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad CO\text{——}O \end{matrix}$$

ou bien

$$C^6H^5NH\text{-}N{=}C\text{-}CH^2\text{-}CH\text{-}CH^2Cl$$
$$\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad | \quad\quad |$$
$$\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad CO\text{——}O$$

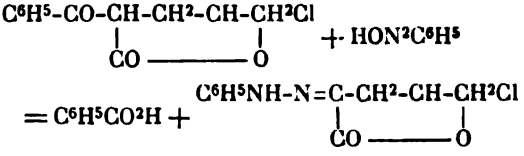
12^{gr},4 de cétolactone éthylique ont été traités par 1^{gr},1 de Na dissous dans l'alcool absolu. Ce dérivé sodé a été ajouté peu à peu à une solution de chlorure de diazobenzène refroidie à 0°. On obtient ainsi sur les parois du vase une masse visqueuse qui se solidifie au bout de quelques heures. On recueille ce produit, on le

lave à l'éther et on le fait cristalliser dans l'alcool bouillant. Il forme par refroidissement de fines aiguilles fondant à 183-184° et répondant à la formule $C^{11}H^{11}O^2N^2Cl$.

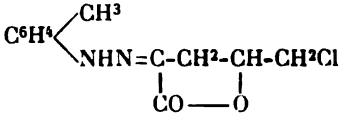
Analyses : Substance, 0gr,2536; CO^2, 0gr,5132; H^2O, 0gr,1086. — Dosage de chlore : substance, 0gr,3307; AgCl, 0gr,1980. — Dosage d'azote, substance, 0gr,3006; volume d'azote, 29cc,5 mesuré humide à 8° sous 771mm,7 — soit en centièmes, trouvé : C, 55.19; H, 4.75; Cl, 14.81; N, 11.98 — calculé pour $C^{11}H^{11}O^2N^2Cl$: C, 55.34; H, 4.61; Cl, 14.88; N, 11.74.

La cétolactone méthylique fournit le même dérivé identifié par le point de fusion 183-184° et par un dosage d'azote : Substance, 0gr,2127; volume d'azote, 20cc,8 mesuré humide à 9° sous 759mm,2 — soit en centièmes, trouvé : N, 11.70 — calculé : N, 11.74.

Pour corroborer notre manière de voir, quant à la constitution de ce nouveau dérivé, nous l'avons préparé par une autre voie et nous nous sommes adressés à la benzoylchloro-γ-valérolactone, obtenue il y a quelque temps par l'un de nous (1). Cette lactone, traitée dans les mêmes conditions par le chlorure de diazobenzène, a fourni encore le dérivé ci-dessus fondant à 183-184° en même temps que de l'acide benzoïque, qu'il a été plus commode de caractériser que l'éther acide malonique :



En substituant au chlorure de diazobenzène, le chlorure de p.-diazotoluène, on obtient une tolylhydrazone



cristallisée en aiguilles incolores fondant à 210°. Ce corps est très soluble dans l'alcool bouillant et fournit à l'analyse les résultats suivants : 0gr,1971 de substance ont donné 0gr,4115 de CO^2 et 0gr,0964 de H^2O — soit en centièmes, trouvé : C, 56.94; H, 5.43 — calculé pour $C^{12}H^{13}N^2O^2Cl$: C, 57,03; H, 5.15.

(1) A. Haller, *Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. 21, p. 554; t. 31, p. 285.

N° 77. — Recherches sur les azoïques. Réduction des acétals et des acides nitrobenzoïques ; par M. P. FREUNDLER.

J'ai montré (1) que la réduction alcaline de l'alcool o.-nitrobenzylique et de ses éthers-oxydes s'effectuait d'une façon anormale en ce sens que les groupements CH^2OH et CH^2OR s'oxydaient partiellement aux dépens du radical NO^2 voisin ; il n'était donc pas possible d'utiliser ces réactions pour établir l'influence des diverses fonctions et de leurs positions relatives sur la transformation des dérivés nitrés en azoïques.

Je me suis alors adressé aux acétals et aux acides nitrobenzoïques, dans l'espoir que ces composés résisteraient mieux à l'action de la soude alcoolique. Or, j'ai pu constater de nouveau que la série ortho présentait de nouveau des anomalies de l'ordre de celles qui ont été signalées (*loc. cit.*). En effet, l'acétal o.-nitrobenzoïque est saponifié partiellement pendant la réduction, tandis que ses isomères ne le sont pas ; quant à l'acide o.-nitrobenzoïque, le rendement total en produits acides (72 0/0 de la théorie) semble indiquer que le carboxyle a, lui aussi, subi une modification quelconque.

Malgré les réactions secondaires et les anomalies apparentes qui en résultent, il m'a été possible de poser deux conclusions générales au sujet de la réduction des dérivés nitrés en solution alcaline :

1° *La présence d'un radical NO^2, en position ortho, modifie profondément les propriétés chimiques des groupements fonctionnels voisins.* Cette influence se fait sentir au point de rendre attaquables par la soude alcoolique les fonctions *alcool*, *éther-oxyde* et *acétal*, qui résistent habituellement à l'action des alcalis ;

2° *La réduction alcaline d'un dérivé nitré ortho-substitué donne toujours naissance à une certaine quantité du dérivé aminé correspondant.* Ainsi, l'alcool o.-nitrobenzylique, ses éthers, l'acétal et l'acide o.-nitrobenzoïques ont fourni par réduction des corps à fonction amine, tandis que les acides et les acétals m.- et p.-nitrés n'en donnaient pas.

Je montrerai dans la note suivante que ce fait possède une importance assez grande pour la formation des azoïques, et je me bornerai à décrire ici la réduction des acétals et des acides nitrés.

(1) *Comptes rendus*, t. **136**, p. 370 ; *Bull. Soc. chim* (3), t. **31**, p. 38.

ACÉTALS NITROBENZOÏQUES

Les essais ont porté sur les trois isomères diméthyliques. Ceux-ci ont été préparés par la méthode de M. E. Fischer (1) (acétalisation par l'alcool méthylique chlorhydrique absolu). Je les ai débarrassés des traces d'aldéhyde non transformée en les émulsionnant pendant plusieurs heures avec une solution aqueuse d'hydroxylamine et en enlevant ensuite par la soude l'oxime qui s'était formée (2).

Cette méthode de purification convient fort bien aux isomères méta et ortho qui sont liquides, mais elle donne des résultats moins satisfaisants dans le cas du dérivé para qui est solide à la température ordinaire et dont le contact avec la solution d'hydroxylamine n'est par suite pas aussi intime. Aussi ai-je rencontré parmi les produits de réduction de l'acétal p.-nitrobenzoïque une petite quantité de la résine orangée qui se forme lorsqu'on réduit l'aldéhyde correspondante par la poudre de zinc (3); il ne s'est formé par contre ni acides, ni dérivés aminés.

Avec l'acétal m.-nitré, les résultats ont été encore plus nets, en ce sens que, la matière première étant plus pure, le rendement en azoïque a dépassé 92 0/0.

L'acétal o.-nitré s'est comporté tout autrement. L'azoïque a été obtenu avec un rendement de 63 0/0; il était accompagné de diverses substances résultant de la saponification de l'acétal et de la transformation ultérieure du groupement CHO. Parmi ces substances j'ai isolé : 1° de l'*acide anthranilique* (5 0/0); 2° un acide brun à fonction aldéhydique (en très faible quantité); 3° un composé neutre, f. à 280°, répondant à la formule $C^{14}H^8N^2O^2$, déjà rencontré parmi les produits de réduction de l'alcool o.-nitrobenzylique; 4° enfin, en proportion plus notable (15 0/0), une substance blanche, basique, à fonction aldéhydique, dont je n'ai pu déterminer la composition d'une façon certaine.

Ces diverses réductions ont été effectuées plusieurs fois avec le même résultat.

RÉDUCTION DE L'ACÉTAL O.-NITROBENZOÏQUE. — 59 gr. d'acétal o.-nitré sont dissous dans 300 cc. d'alcool à 96 0/0 et additionnés de

(1) J'ai obtenu des rendements plus élevés que ceux qu'indique M. Fischer (90 0/0 au lieu de 77 0/0 dans le cas de l'isomère méta), en employant de l'alcool chlorhydrique plus fort (3.3 0/0 au lieu de 1 0/0), et en laissant en contact pendant 8 jours au lieu de 48 heures.

(2) *D. ch. G.*, t. **30**, p. 3053.

(3) ALWAY, *Am. chem. Journ.*, t. **28**, p. 38.

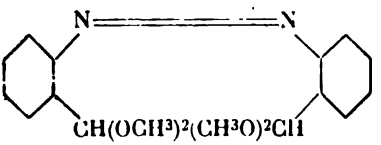
75 gr. de lessive de soude à 30 0/0. La liqueur, chauffée à l'ébullition, est additionnée peu à peu de poudre de zinc jusqu'à décoloration, selon le procédé maintes fois décrit. Après avoir essoré et lavé l'oxyde de zinc, on traite par un excès d'oxyde de mercure, à chaud, on essore de nouveau et on concentre la solution par distillation au bain de sel ; dans ces conditions, la majeure partie de l'azoïque (30 gr.) se dépose après refroidissement et peut être séparée par essorage. Les eaux-mères sont ensuite débarrassées complètement de l'alcool et le résidu est épuisé plusieurs fois par l'éther.

L'extrait éthéré, séché sur du sulfate de soude et distillé au B.-M., abandonne un produit sirupeux qui cristallise peu à peu et qui est constitué par un mélange d'acétal azoïque (environ 1 gr.) et du produit aldéhydique blanc mentionné plus haut (5gr,5). Ces deux substances sont séparées facilement par cristallisation dans le benzène, dans lequel l'azoïque est beaucoup plus soluble.

Les eaux-mères de l'épuisement par l'éther sont filtrées, puis additionnées de glace et sursaturées par l'acide chlorhydrique dilué. Ce traitement provoque la séparation de résines jaunâtres, partiellement solubles dans l'éther et constituées essentiellement par le composé $C^{14}H^8N^2O^2$ et par l'acide-aldéhyde brun (voy. plus haut).

Enfin, la solution chlorhydrique résultant du traitement précédent, a eté neutralisée par la potasse, concentrée, filtrée et additionnée d'acide acétique et d'acétate de cuivre. Il s'est formé dans ces conditions un précipité verdâtre dont on a retiré environ 2 gr. d'acide anthranilique.

Acétal o.-azobenzoïque



— Ce composé cristallise en lamelles d'un rouge orangé, fusibles à 144-145° ; il est soluble dans l'éther et le benzène, mais très peu soluble dans l'alcool froid et la ligroïne. Il ne distille pas sans décomposition, même dans le vide. Cet acétal se transforme en acide indazyl-o.-benzoïque lorsqu'on le chauffe avec de l'acide sulfurique dilué.

Analyse : 0gr,3279 de substance ont fourni 29cc,9 d'azote (t=20° ;

H = 751mm,7; C = 1,12615) — soit en centièmes, trouvé : N, 9.03. — La formule $C^{18}H^{22}N^2O^4$ exigerait 8.48 0/0.

Acétal o.-hydrazobenzoïque

$$(CH^3O)^2CH\text{-}C^6H^4\text{-}NH\text{-}NH\text{-}C^6H^4\text{-}CH(OCH^3)^2.$$

— Ce composé a été isolé directement de la solution alcoolique provenant de la réduction de l'acétal ortho-nitré. Il a été purifié par cristallisation dans le benzène. On l'obtient ainsi sous la forme de prismes aciculaires blancs, très réfringents, qui fondent à 114-115°.

Analyse : 0gr,5427 de substance ont fourni 1gr,2893 CO^2 et 0gr,3545 H^2O — soit en centièmes, calculé pour $C^{18}H^{24}N^2O^4$: C, 65.06; H, 7.23 — trouvé : C, 64.79; H, 7.26.

Produit aldéhydique non déterminé. — Il ne m'a pas été possible de purifier la substance blanche qui accompagne l'acétal o.-azobenzoïque de façon à déterminer exactement sa composition. En effet, cette substance se résinifie lorsqu'on cherche à la faire cristalliser dans l'alcool; elle est peu soluble dans la plupart des solvants usuels sauf dans l'éther, mais elle se dissout dans l'acide chlorhydrique dilué et possède par conséquent des propriétés basiques. Cette aldéhyde réduit l'azotate d'argent ammoniacal à chaud; elle fournit un *chloroplatinate* (poudre cristalline rouge très peu soluble) et une *hydrazone* bien cristallisée, fusible à 227-228°.

L'analyse du chloroplatinate et celle de l'hydrazone concordent assez bien avec la formule $C^{14}H^{12}N^2O$, ou mieux encore avec $C^{14}H^{14}N^2O$. Quelle que soit d'ailleurs la nature de cette aldéhyde, il n'en est pas moins certain que celle-ci a pris naissance par saponification de l'acétal.

Analyse de l'hydrazone : 0gr,386 de substance ont fourni 61cc,1 d'azote ($t = 16°$; H = 751mm,1; C = 1,14686) — soit en centièmes, trouvé : N, 18.15 — calculé pour $C^{14}H^{12}N^2{=}N^2H.C^6H^5$: N, 17.83 — calculé pour $C^{14}H^{14}N^2{=}N^2H.C^6H^5$: N, 17.72.

Analyse du chloroplatinate : 0gr,8910 de sel ont donné 0gr,1994 de platine — soit en centièmes, calculé pour $(C^{14}H^{14}N^2O)^2,2HCl,PtCl^4$. Pt, 22.57 — calculé pour $(C^{14}H^{12}N^2O)^2,2HCl,PtCl^4$: Pt, 22.67 — trouvé : Pt, 22.38.

Analyse de l'aldéhyde : 0gr,3445 de matière ont fourni 0gr,9292 CO^2 et 0gr,1927 H^2O; 0gr,3540 de substance ont donné 0gr,9512 CO^2 et 0gr,203 H^2O; 0gr,2911 de matière ont donné 28cc,3 d'azote ($t = 17°$; H = 751 mm.; C — 1,14133) — soit en centièmes, trouvé :

C, 73.56 et 73.28; H, 6.22 et 6.37; N, 11.10 — calculé pour $C^{14}H^{14}N^2O$: C, 74.34 ; H, 6.20 ; N, 12.39 — calculé pour $C^{14}H^{12}N^2O$: C, 75.0; H, 5.36; N, 12.5.

Réduction de l'acétal m.-nitrobenzoïque. — Cette réduction a été conduite comme celle de l'isomère ortho. 63 gr. d'acétal nitré ont fourni 48 gr. d'azoïque (au lieu de 52gr.7) et des traces seulement de produits accessoires neutres ou acides (moins de 1 gr.).

Acétal m.-azobenzoïque. — Ce composé cristallise dans l'alcool bouillant en prismes rouges, fusibles à 85-86°; il ressemble beaucoup à la m.-nitrodiméthylaniline.

Analyse : 0gr,3805 de substance ont fourni 29cc,8 d'azote ($t = 18°$; H = 741mm,3; C = 1,1211) — soit en centièmes, trouvé : N, 8.78. — La théorie exige pour $C^{18}H^{22}N^2O^4$: N, 8.48.

Aldéhyde m.-azobenzoïque. 10 gr. d'acétal pulvérisé sont chauffés au b.-m. pendant 3 heures avec 100 gr. d'acide sulfurique à 20 0/0; lorsque la masse a pris une teinte orangée bien homogène, on essore, on lave à l'eau et on purifie le produit par cristallisation dans l'acide acétique bouillant. Lamelles orangées, fusibles à 150°, très peu solubles dans l'alcool.

Analyse : 0gr,196 de substance ont fourni 20cc,5 d'azote ($t = 16°$; H = 741 mm.; C, 1,1312) — soit en centièmes, théorie pour $C^{14}H^{10}N^2O^2$: N, 11.76 — trouvé : N, 11.83.

L'*hydrazone* fond vers 255°.

Réduction de l'acétal p.-nitrobenzoïque. — 48 gr. d'acétal p.-nitré, f. à 27°, ont été réduits de la façon habituelle; ils ont fourni 33 gr. d'azoïque (au lieu de 40 gr.) et, en outre, un peu de résine orangée provenant de l'aldéhyde nitrée existant dans l'acétal (voy. plus haut). Il ne s'est pas fait de produits basiques ou acides en proportions appréciables.

Acétal p.-azobenzoïque. — Ce composé cristallise en paillettes orangées très peu solubles dans l'alcool froid; il fond à 118° et distille sans décomposition vers 250° sous 15-20 mm.

Analyse : 0gr,2994 de substance ont fourni 0gr,7184 CO^2 et 0gr,1858 H^2O — soit en centièmes, trouvé : C, 65.44; H, 6.89. — La formule $C^{18}H^{22}N^2O^4$ exige : C, 65.45; H, 6.67.

Aldéhyde p.-azobenzoïque. — Cette aldéhyde se prépare comme l'isomère méta (saponification de l'acétal correspondant par l'ac. sulfurique à 20 0/0); elle sublime à partir de 220° et fond sur le bloc vers 237-238°. Elle cristallise dans l'alcool amylique ou le

nitrobenzène en paillettes rouges insolubles dans les solvants usuels.

Analyse : 0gr,2863 de substance ont fourni 0gr,7346 CO^2 et 0gr,1120 H^2O — soit en centièmes, calculé pour $C^{14}H^{10}N^2O^2$: C, 70.59; H, 4.20 — trouvé : C, 69.98; H, 4.35.

La *dihydrazone*

$$C^6H^5\text{-}NH\text{-}N{=}CH\text{-}C^6H^4\text{-}N{=}N\text{-}C^6H^4\text{-}CH{=}N\text{-}NH\text{-}C^6H^5,$$

préparée en solution acétique, est également fort peu soluble. Elle cristallise dans le nitrobenzène bouillant en aiguilles rouges, fusibles à 278°,5 solubles en bleu foncé dans l'acide sulfurique concentré.

Analyse : 0gr,3408 de substance ont donné 0gr,9299 CO^2 et 0gr,1621 H^2O — soit en centièmes, calculé pour $C^{26}H^{22}N^6$: C, 74.64; H, 5.22 — trouvé : C, 74.42; H, 5.28.

ACIDES NITROBENZOÏQUES

Mes recherches n'ont porté que sur les isomères ortho et para, et encore me suis-je borné dans le deuxième cas à constater l'absence complète de dérivé aminé; en effet, l'insolubilité de l'acide p.-azobenzoïque rend sa purification très difficile, et l'évaluation du rendement manque par conséquent de précision.

Acide o.-nitrobenzoïque. — 80 gr. d'acide o.-nitré ont été dissous dans un mélange d'alcool (475 cc.), d'eau (85 cc.) et de soude caustique (80 gr.); la réduction a été conduite comme d'habitude.

Après avoir éliminé le zinc et réoxydé par l'oxyde de mercure, j'ai chassé l'alcool par évaporation au b.-m., et j'ai précipité l'acide azobenzoïque par l'acide chlorhydrique. Les eaux-mères ont été ensuite alcalinisées, concentrées, filtrées et précipitées par l'acétate de cuivre et l'acide acétique.

J'ai obtenu ainsi 40 gr. d'acide o.-azobenzoïque (cristallisé dans l'alcool bouillant et fondant à 237°) et environ 6 gr. d'acide anthranilique fondant à 143-144°.

Acide p.-nitrobenzoïque. — J'ai réduit de la même façon 50 gr. d'acide p.-nitré, en augmentant toutefois la dilution de l'alcool, de façon à maintenir les sels en dissolution. Les eaux-mères de la précipitation de l'acide p.-azobenzoïque, ont été concentrées très fortement, et additionnées de soude, d'acide acétique et d'acétate de cuivre. Il ne s'est fait aucun précipité, ce qui correspond à une absence totale d'acide aminé.

En résumé, les acides et les acétals m.- et p.-nitrobenzoïques se sont comportés normalement dans la réduction alcaline, en ce sens qu'ils n'ont fourni que des azoïques, tandis que les isomères ortho ont été transformés partiellement en dérivés aminés; de plus, l'acétal o.-nitré a été saponifié partiellement et transformé en groupement acide.

(Laboratoire de 2e année de l'Institut de chimie appliquée, Faculté des sciences de Paris.)

N° 78. — Recherches sur les azoïques. Remarques générales sur la réduction des dérivés nitrés en solution alcaline; par M. P. FREUNDLER.

J'ai montré (1) que la réduction alcaline des dérivés nitrés aromatiques ortho-substitués donnait toujours naissance à une certaine quantité de dérivés aminés, quelle que fût la nature de la substitution.

Des faits du même ordre se rencontrent en grand nombre dans la littérature chimique; je citerai notamment la réduction de l'o.-chloronitrobenzène par l'éthylate de sodium, qui fournit surtout de l'o.-chloraniline (2), celle de l'acide o.-nitrodiphénylamine-o.-carbonique par la soude et la poudre d'aluminium, qui conduit à l'acide o.-aminé correspondant, et enfin celle de l'o.-nitraniline par le zinc et la soude, qui constitue un procédé de préparation de l'o.-phénylène-diamine.

Cette formation constante de dérivés aminés à partir des composés ortho-nitrés m'a paru incompatible avec le système d'équations que l'on rencontre dans les ouvrages classiques, français ou étrangers, et qui prétend représenter le mode de réduction des dérivés nitrés en solution alcaline. Ces équations peuvent être résumées dans le schéma suivant :

$$R\text{-}NO^2 \rightarrow R\text{-}N\overset{O}{<}N\text{-}R \rightarrow R\text{-}N{=}N\text{-}R$$

$$R\text{-}NH\text{-}NH\text{-}R \rightarrow R\text{-}NH^2.$$

Or, je démontrerai dans un instant (3) que les corps à fonction amine qui prennent naissance dans la réaction dont il s'agit, ne

(1) *Bull. Soc. chim.*, t. 31, p. 28, etc.
(2) Brand, *Journ. f. prakt. Ch.* (2), t. 67, p. 145.
(3) Ullmann, *Trav. prat. de Chim. org.*, p. 81 et 85.

sont pas formés par réduction des hydrazoïques (et par conséquent des azoïques ou des azoxyques).

D'autre part, M. Bamberger (1) a établi que la réduction des dérivés nitrés comporte les stades suivants :

$$R\text{-}NO^2 \rightarrow R\text{-}NO \rightarrow R\text{-}NHOH \rightarrow R\text{-}NH^2,$$

l'un ou l'autre des termes pouvant d'ailleurs n'exister que transitoirement.

Ces deux faits m'ont conduit à admettre que les azoïques prenaient directement naissance par déshydration des hydroxylamines:

$$\begin{matrix} R\text{-}NHOH \\ R\text{-}NHOH \end{matrix} = 2H^2O + \begin{matrix} R\text{-}N \\ \| \\ R\text{-}N \end{matrix}. \qquad (I)$$

La formation de dérivés aminés dans la série ortho devenait dès lors facile à expliquer : l'hydroxylamine une fois formée, se trouvait soumise d'une part à une action déshydratante (soude alcoolique), d'autre part à une action réductrice (poudre de zinc) :

$$R\text{-}NHOH \rightarrow R\text{-}NH^2, \qquad (II)$$

Ces deux réactions s'effectuant vraisemblablement avec des vitesses différentes, la présence de groupements orthosubstitués devait constituer un empêchement stérique, et pouvait rendre moins facile la soudure des deux résidus R.N=; il était donc normal d'observer dans ce cas la formation de dérivés aminés, et cela indépendamment de la nature des dits groupements. Or, c'est précisément ce que j'ai constaté.

J'étais occupé, d'ailleurs avec succès, à démontrer expérimentalement la réalité de l'équation (I), lorsque j'ai été informé par une communication particulière de M. Bamberger, que ce savant était arrivé antérieurement à la même conclusion que moi, en ce qui concerne la formation des azoïques. Les idées de M. Bamberger n'ont été développées malheureusement que dans un mémoire de M. Haber, paru dans le *Zeitschrift für angewandte Chemie* (1900), ce qui fait que je n'en ai eu connaissance que tout récemment, grâce à l'obligeance de M. Bamberger qui m'a procuré un exemplaire du mémoire en question.

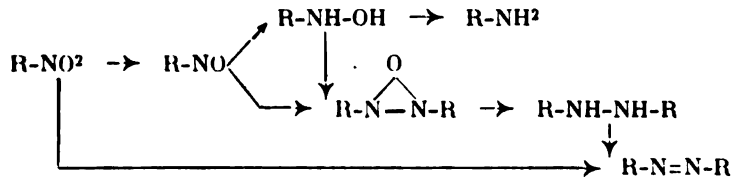
J'ai par suite interrompu mes recherches sur ce sujet, mais je crois néanmoins utile de développer ici cette conception nouvelle

(1) *D. ch. G.*, t. **27**, p. 1347, 1548; t. **29**, p. 863; t. **30**, p. 2278; t. **31**, p. 1500, 1513, 1522; t. **32**, p. 210; t. **33**, p. 271.

de la formation des azoïques, qui paraît généralement ignorée (1), et d'y joindre quelques considérations sur la réduction alcaline des dérivés nitrés en général.

M. Haber est le premier auteur, à ma connaissance du moins, qui ait démontré l'invraisemblance du processus classique mentionné au commencement de ce mémoire. Il a d'ailleurs modifié plusieurs fois son interprétation primitive de la formation des azoïques, azoxyques, etc., et il l'a formulée définitivement de la façon suivante :

Le nitré se transforme d'abord en nitrosé, puis en hydroxylamine et enfin partiellement en amine ; d'autre part, une partie du nitrosé se combine avec la quantité équimoléculaire d'hydroxylamine pour former de l'azoxyque. Ce dernier fournit par réduction de l'hydrazoïque, lequel, soit à l'air, soit au contact d'un excès de nitrobenzène, se transforme en azobenzène. Le cycle complet peut être représenté schématiquement comme suit :



Ainsi, d'après M. Haber, l'azoïque est un produit indirect de la réduction du nitré, et sa formation est postérieure à celle de l'hydrazoïque.

Sur ces entrefaites, M. Bamberger a démontré directement que les azoïques prenaient naissance par déshydratation des hydroxylamines sous l'influence de la soude alcoolique, et qu'ils constituaient par conséquent un produit immédiat de réduction des nitrés.

M. Haber (2) a accepté sous réserves cette nouvelle interprétation en ce sens, que, tout en admettant en principe la réalité de la réaction précédente, il continuait à attribuer au processus figuré

(1) Voy. par exemple : Elbs, *Elektrolyt. Darstellung chem. Præpar.*, p. 60, 1902.

(2) M. Haber s'est occupé exclusivement de réductions électrolytiques ; mais il admet, et je suis en cela de son avis, que le mécanisme est le même que dans les réductions chimiques.

plus haut, la majeure partie de l'azoïque formé dans la réduction des nitrés.

L'argument qui sert de base à cette opinion me paraît fort discutable; il consiste en ceci : la vitesse de combinaison de l'hydroxylamine avec le nitrosé étant plus grande que la vitesse de déshydratation de l'hydroxylamine, il se formera, au moins dans la majorité des cas, beaucoup plus d'azoxyque que d'azoïque.

Je ferai remarquer à ce sujet : 1° que ces vitesses de réaction ont été déterminées sur des produits tout formés, et non sur les corps à l'état naissant tels qu'ils se produisent dans la réduction des nitrés; 2° que M. Haber ne tient pas compte de la vitesse de réduction des nitrosés; cette vitesse est infiniment supérieure aux deux autres, puisque même dans la réduction en solution neutre on n'isole généralement que des traces de nitrosés et fort peu d'azoxyque.

En revanche, il est facile de trouver des arguments pour montrer que la majeure partie, sinon la totalité des azoïques, doit se former directement par déshydratation des hydroxylamines :

1° La préparation des azoïques peut être scindée en deux phases: réduction du nitré en solution alcoolique neutre (formation d'hydroxylamine) et déshydratation de l'hydroxylamine par la soude alcoolique (formation d'azoïque). M. Bamberger a montré que ces deux réactions s'effectuent avec d'excellents rendements. Or, la réduction du nitré en solution alcaline et alcoolique comporte précisément la réunion de ces deux phases (avec, il est vrai, une réduction *ultérieure* de l'azoïque en hydrazoïque); le mécanisme doit donc être le même dans les deux cas ;

2° La théorie de M. Haber est incompatible avec le fait cité plus haut, de la préparation de l'o-o'.-dichlorazobenzène au moyen de l'o.-chloronitrobenzène et de l'éthylate. En effet, l'action de l'éthylate de sodium sur un nitré n'a jamais fourni d'hydrazoïque, pas plus que l'action du même réactif sur un azoxyque n'a transformé ce dernier en azoïque ou en hydrazoïque. Voici donc un cas où l'azoïque, produit principal de la réaction, a pris naissance directement. Il serait facile de trouver d'autres exemples aussi frappants;

3° Lorsqu'on réduit un dérivé nitré quelconque par la poudre de zinc et la soude alcoolique, on constate que dès que la première portion de zinc a réagi, la liqueur prend immédiatement la coloration rouge sang, caractéristique des azoïques. D'autre part, je n'ai jamais constaté la présence d'un azoxyque dans la liqueur en un moment quelconque de la réduction. Or, j'ai pu me convaincre

par de nombreux essais, que, toutes choses égales d'ailleurs, la réduction du nitré s'effectue avec beaucoup plus d'énergie que celle de l'azoïque ou celle de l'azoxyque. Si donc, ce dernier se formait en quantité notable, on devrait en retrouver dans la solution tant que la totalité du nitré n'a pas été transformée.

Je reconnais que ces arguments ne constituent pas une preuve absolue de la formation exclusive des azoïques par déshydratation des hydroxylamines, mais ils me paraissent du moins très probants. J'avais espéré que l'étude de la réduction de l'alcool o.-nitrobenzylique me fournirait cette preuve; malheureusement il n'en a rien été parce que, contrairement à l'opinion de M. Haber, les azoïques peuvent prendre naissance par réduction directe des azoxyques; c'est ce que je vais montrer ci-dessous.

M. Haber a indiqué, dans le mémoire précédemment cité, que la réduction des azoxyques fournit directement des hydrazoïques et non pas des azoïques. Le fait est peut-être exact dans le cas d'une réduction électrolytique effectuée à froid, mais il est inexact et en tous cas invérifiable dans les conditions ordinaires de préparation des azoïques.

La raison en est fort simple : lorsqu'on chauffe un mélange équimoléculaire d'azoxyque et d'hydrazoïqne en présence de soude alcoolique, on obtient quantitativement de l'azoïque selon l'équation :

$$R\text{-}N\overset{O}{<}N\text{-}R + R\text{-}NH\text{-}NH\text{-}R = 2R\text{-}N{=}N\text{-}R + H^2O.$$

Voici la description d'une expérience qui démontre l'exactitude de cette assertion.

10 gr. d'hydrazobenzène et 10 gr. d'azoxybenzène (1) ont été chauffés 3 heures au bain-marie avec 120 cc. d'alcool à 96 0/0 et 60 cc. de potasse à 33 0/0. L'alcool ayant été chassé au bain de sel, le résidu s'est solidifié. J'en ai retiré, après cristallisation dans l'alcool, 18 gr. d'azobenzène (au lieu de 19 gr.); les eaux-mères renfermaient un mélange d'azobenzène et d'azoxybenzène (environ 1 gr.) que je n'ai pas cherché à dédoubler.

J'ai vérifié d'ailleurs qualitativement que la réduction *incomplète* de l'azoxybenzène par une quantité de zinc insuffisante, fournissait uniquement un mélange d'azobenzène et d'hydrazobenzène.

(1) Cet azoxybenzène a été préparé par condensation du nitrosobenzène avec la phenylhydroxylamine. Il ne contenait donc pas d'azobenzène.

Il n'y a donc pas lieu de dire que la réduction d'un azoxyque ne donne pas naissance à de l'azoïque, puisque ce dernier se forme en tous cas par suite d'une réaction secondaire.

Le dernier point sur lequel je veux insister ici est celui qui a trait au mode de formation des dérivés aminés dans la réduction alcaline des nitrés.

Divers auteurs, et en particulier M. Haber, ont déjà insisté sur la difficulté qu'on éprouve à réduire les hydrazoïques en liqueur alcaline. J'ai tranché définitivement la question en réduisant comparativement, dans les mêmes conditions, d'une part l'acide o.-nitrobenzoïque, d'autre part l'acide o.-azobenzoïque (1). La première de ces expériences a été décrite dans le mémoire précédent; la deuxième a été conduite d'une façon analogue :

12 gr. d'acide o.-azobenzoïque, purifié par cristallisation dans l'alcool bouillant et fondant à 236-237°, ont été dissous dans un mélange d'alcool à 96 0/0 (75 cc.), d'eau (15 cc.) et de soude (8 gr.). La liqueur bouillante a été réduite comme d'habitude, puis additionnée après décoloration complète d'un excès de poudre de zinc et chauffée encore pendant une demi-heure à pleine ébullition; durant cette opération, l'hydrogène se dégageait abondamment. Après avoir séparé le zinc par essorage, j'ai réoxydé par l'oxyde de mercure, puis j'ai précipité l'acide azobenzoïque régénéré, et dans les eaux-mères fortement concentrées j'ai recherché l'acide anthranilique au moyen de l'acétate de cuivre. Il n'y en avait *pas la moindre trace*.

Dans les mêmes conditions, l'acide o.-nitrobenzoïque m'a fourni 10 0/0 environ d'acide anthranilique, et cela sans que le chauffage ait été prolongé après la décoloration de la liqueur.

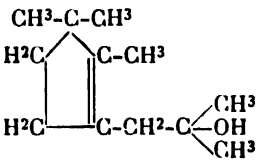
Il en résulte que les dérivés aminés qui se forment dans la réduction alcaline des dérivés nitrés orthosubstitués ne proviennent pas d'une hydrogénation plus complète des hydrazoïques, des azoxyques ou des azoïques. Ils prennent donc forcément naissance par réduction des hydroxylamines.

(Laboratoire de 2e année de l'Institut de chimie appliquée, Faculté des sciences de Paris.)

(1) J'ai opéré sur l'azoïque et non sur l'hydrazoïque pour deux raisons : 1° parce que le premier est plus facile à obtenir à l'état pur; 2° pour prévenir l'objection qu'on aurait pu me faire à juste titre, que l'hydrazoïque à l'état naissant (tel qu'il existe lors de la réduction du nitré ou de l'azoïque), serait plus facilement réductible que le composé une fois formé.

N° 79. — Sur quelques dérivés camphoréniques ; par M. A. BÉHAL.

Diméthylcamphoténol :



Ce corps a été préparé en faisant réagir sur le camphoténate de méthyle inactif l'iodure de méthylmagnésium suivant la méthode de Grignard.

Voici comment on opère : on a introduit dans un ballon bien sec 18 grammes de magnésium et 250 gr. d'éther absolu et on y a adapté un réfrigérant à reflux, puis on a ajouté peu à peu au moyen d'un tube à brome une dissolution de 106 gr. d'iodure de méthyle dans 250 cc. d'éther absolu. Quand l'addition a été terminée, on a chauffé jusqu'à dissolution du magnésium, on a laissé refroidir et on a ajouté goutte à goutte 68 grammes de camphoténate de méthyle dissous dans 250 cc. d'éther anhydre. La réaction est vive ; dès que l'addition est terminée on chauffe une demi-heure à l'ébullition, on laisse refroidir et on verse la solution éthérée sur de l'eau contenant 36 grammes d'acide sulfurique et dans laquelle nage de la glace.

On agite, on décante la couche éthérée, on épuise le liquide aqueux une seconde fois au moyen de l'éther que l'on réunit au premier. On distille l'éther et on entraîne à la vapeur d'eau. L'alcool est entraîné lentement, on épuise le liquide distillé au moyen de l'éther, on sèche sur le sulfate de sodium et on chasse l'éther par distillation. Le résidu est rectifié dans le vide. Il passe à la distillation presque entièrement à 110-112° sous 23 mm. Il bout à la pression ordinaire à 218-220°.

L'analyse a donné les résultats suivants : Substance, 0^{gr},2566 ; H^2O, 0^{gr},2879 ; CO^2, 0^{gr},7409, d'où en centièmes, trouvé : H, 12.46 ; C, 78.74 — théorie pour $C^{12}H^{22}O$: H, 12.08 ; C, 79.12.

La densité à 0° est de 0,9116, à 16° elle est de 0,8996. L'indice de réfraction pour la raie D, prise à la température de 16° est de 1,47220. On trouve au moyen de ces chiffres que la réfraction moléculaire est de 56.67 ; calculée pour la formule donnée plus haut, elle est de 56.36.

Diméthylcampholanedième $C^8H^{13}-CH=C<^{CH^3}_{CH^3}$.

Distillé lentement en présence d'anhydride acétique, l'alcool diméthylcampholénique s'éthérifie en petite quantité, mais la majeure partie se déshydrate en donnant un carbure quadrivalent.

L'alcool diméthylcampholénique est introduit dans un ballon avec son poids d'anhydride acétique et chauffé jusqu'à distillation à la pression ordinaire. On cohobe le produit de la distillation et finalement le produit distillé est traité par l'eau. On décante la couche supérieure, on la lave avec une solution aqueuse de carbonate de soude, on sèche sur le sulfate de soude et on rectifie de nouveau. La majeure partie du liquide passe entre 188 et 192°. On recueille cette portion qui est devenue acide par l'acide acétique. On la lave au moyen du carbonate de soude, on décante, on sèche sur le sulfate de sodium et on rectifie de nouveau. Le produit passe alors à 188-190° sous la pression ordinaire.

L'analyse a donné les résultats suivants : Substance, 0^{gr},2798 ; H^2O, 0^{gr},3054 ; CO^2, 0^{gr},8150, d'où en centièmes, trouvé : H, 12.21 ; C, 87.23 — théorie pour $C^{12}H^{20}$: H, 12.19 ; C, 87.80.

La densité prise à 0° est égale à 0,8421, à 16° elle de 0,8311. L'indice de réfraction pour la raie D prise à la température de 16°, est de 1,46707. On trouve au moyen de ces chiffres que la réfraction moléculaire est de 54.75 ; calculée pour la formule donnée plus haut elle est de 54.45.

Ether acétique de l'alcool diméthylcampholénique
(Ethanoate de diméthylcampholényle) :

$$C^8H^{13}-CH^2-C<^{CH^3}_{O-CO-CH^3}<_{CH^3}.$$

On peut néanmoins obtenir l'éther acétique du diméthylcampholénol. Il suffit en effet de le transformer en dérivé magnésien en faisant réagir sur lui l'iodure de méthylmagnésium ou d'éthylmagnésium, puis de traiter le dérivé magnésien par l'anhydride acétique employé en léger excès. On prépare du bromure d'éthylmagnésium et on verse en liqueur éthérée l'alcool diméthylcampholénique ou plus simplement l'on prend le produit de la réaction de l'iodure de méthylmagnésium sur le campholénate de méthyle ; dans l'un et l'autre cas, on obtient le dérivé magnésien halogéné de l'alcool $C^9H^{15}-C<^{CH^3}_{O-Mg-X}<_{CH^3}$.

On versa sur lui goutte à goutte et en refroidissant un léger excès d'anhydride acétique dissous dans l'éther. On traite l'éther par l'eau, on lave avec une solution aqueuse de carbonate de sodium. On décante, on sèche sur le sulfate de sodium, on distille l'éther et on rectifie dans le vide ; le produit passe à 118-122° sous 19 mm.

L'analyse a donné les résultats suivants : Substance, 0gr,2861 ; H^2O, 0gr, 2703 ; CO^2, 0gr,8376, d'où en centièmes, trouvé : H, 10.50 ; C, 75.46 — théorie pour $C^{14}H^{24}O^2$: C, 75.00 ; H, 10.71.

Sa densité à 0° est de 0,9387, à 16° elle est de 0,9266. A 19° l'indice de réfraction pour la raie D est de 1,46459. La réfraction moléculaire trouvée est de 66.91 ; calculée pour la formule adoptée elle est de 65.91.

L'éthanoate de diméthylcampholénylе distillé à la pression ordinaire se décompose en donnant le diméthylcampholanedième.

L'acide sulfurique en solution à 10 0/0 en volume déshydrate à chaud le diméthylcampholénol et le transforme en un mélange d'oxyde de diméthylcampholène et de diméthylcampholanedième bouillant entre 190 et 205°. Les portions à point d'ébullition le plus bas sont les plus riches en carbure. Il n'a pas été possible de séparer ces deux corps.

Diéthylcampholénol $C^8H^{15}\text{-}\begin{matrix}C^2H^5\\OH\\C^2H^5\end{matrix}$.

On a préparé cet alcool comme le diméthylcampholénol en remplaçant dans sa préparation l'iodure de méthylmagnésium par le bromure d'éthylmagnésium. Cet alcool bout à 144-148° sous 28 mm.

L'analyse a donné les résultats suivants : Substance, 0gr,3124 ; H^2O, 0gr,3587 ; CO^2, 0gr,9126, d'où en centièmes, trouvé : H, 12.76 ; H, 79.68 — théorie pour $C^{14}H^{28}O$: H, 12.88 ; C, 80.00.

Sa densité à 0° est de 0,9250, à 19° elle est de 0.9113. L'indice réfraction pour la raie D à la température de 19° est de 1,47730. La réfraction moléculaire trouvée est d'après cela de 65.13 ; calculée pour la formule adoptée elle est de 65.56.

Diéthylcampholanedième $C^8H^{13}\text{-}CH=C\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}$.

L'alcool diéthylcampholénique distillé lentement avec son poids d'anhydride acétique se transforme en diéthylcampholanedième. On opère comme pour le dérivé diméthylé correspondant. Ce carbure bout à 222-224° sous la pression ordinaire.

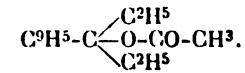
L'analyse a donné les résultats suivants : Substance, 0gr,2836; H^2O, 0gr,3270; CO^2,.0gr,9091, d'où en centièmes, trouvé : H, 18.81; C, 87.42 — théorie pour $C^{14}H^{24}$: H, 12.5; C, 87.5.

Sa densité à 0° est de 0,8814, à 19° elle est de 0,8688; son indice de réfraction pour la raie D à la température de 19° est de 1,46875. La réfraction moléculaire trouvée au moyen de ces chiffres est de 61,4; calculée pour la formule adoptée elle est de 63.64.

L'écart entre la réfraction moléculaire trouvée et celle calculée est considérable, peut-être s'est-il formé une double chaîne fermée.

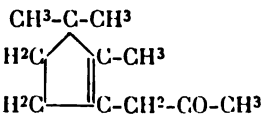
Les chiffres calculés seraient, en effet, dans cette hypothèse, de 61,94, ce qui les rapproche des résultats trouvés.

Ethanoate de diéthylcampholényle :



Préparé comme le dérivé diméthylé correspondant, il s'est présenté sous forme d'un liquide qui se décompose à l'ébullition dans le vide sous une pression de 14 mm.

Méthylcampholénone :



Blaise a montré que les nitriles réagissent sur les dérivés organo-magnésiens pour donner des produits qui par action ultérieure de l'eau se transforment en cétones. J'ai appliqué cette méthode au nitrile campholénique inactif, et voici comment j'ai opéré.

On prépare une molécule d'iodure de méthylmagnésium à la façon ordinaire et on y ajoute lentement une molécule de nitrile campholénique en refroidissant. On chauffe ensuite pendant six heures, puis après refroidissement on verse le produit de la réaction dans de l'eau glacée renfermant un peu d'acide sulfurique. On décante la solution éthérée et on entraine par un courant de vapeur d'eau.

L'éther est décanté, séché et distillé au bain-marie. Le résidu renferme la cétone mélangée de nitrile pour en effectuer la séparation, on chauffe le tout avec une solution de potasse dans l'alcool à 95° pendant 6 heures. On distille l'alcool et on entraîne au moyen de la vapeur d'eau.

Le produit rassemblé au moyen de l'éther est séché sur le sulfate de sodium. On distille l'éther au bain-marie et on rectifie le résidu à la pression ordinaire.

Les rendements sont très mauvais, 5 à 6 0/0 du rendement théorique et peut-être le produit obtenu est-il un mélange de deux isomères la potasse alcoolique ayant occasionné la migration partielle de la liaison éthylénique.

La méthylcampholénone bout à 210-212°; à la pression ordinaire elle a donné à l'analyse les chiffres suivants : Substance, $0^{gr},1831$; H^2O, $0^{gr},1817$; CO^2, $0^{gr},5322$, d'où en centièmes, trouvé, H, 11.03; C, 79.26 — théorie pour $C^{11}H^{18}O$: H, 10.84; C, 79.51.

Sa densité à 0° est de 0,9343, à 15° elle est de 0,9247. L'indice de réfraction pour la raie D à la température de 15° est de 1,47172. On trouve ainsi que la réfraction moléculaire est de 50.27, calculée pour la formule adoptée elle est de 50.42.

Ethylcampholénone C^9H^{15}-CO-C^2H^5.

Préparé comme son homologue inférieur à partir du bromure d'éthylmagnésium et du campholénonitrile, ce corps bout à la pression ordinaire à 222-225°.

L'analyse a donné les résultats suivants : Substance, $0^{gr},1869$; H^2O, $0^{gr},2005$; CO^2, $0^{gr},5460$, d'où en centièmes, trouvé : H, 11.92; C, 79.66 — théorie pour $C^{12}H^{20}O$: H, 11.11 ; C, 80.00.

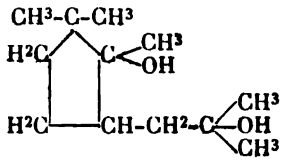
Sa densité à 0° est de 0,9322, à 16° elle est de 0,9210. Son indice de réfraction pour la raie D à la température de 16° est de 1,46796. La réfraction moléculaire trouvée avec ces données est de 54.31 ; calculée pour la formule adoptée elle est de 55.02.

Action de l'iodure de méthylmagnésium sur la campholénolactone.

On fait réagir deux molécules d'iodure de méthylmagnésium, à la façon habituelle, sur la campholénolide. Le produit de la réaction est traité par l'eau glacée en présence d'acide sulfurique étendu. L'éther est décanté et distillé et le résidu est soumis à un entraînement à la vapeur. On distille cinq litres. Le produit entraîné cristallise. On essore les cristaux et on les fait recristalliser dans un mélange de benzène et d'éther de pétrole. Il fond à 94°.

Le résidu d'entraînement est repris trois fois par l'éther. Les éthers sont séchés, puis on distille au bain-marie. Le résidu se prend en masse par le refroidissement. On le dissout dans le benzène et l'éther de pétrole et par plusieurs cristallisations le point de fusion passe de 72-80° à 92-94°. Ce corps est identique

au produit entraîné. En effet, mélangé et fondu avec lui, le point de fusion reste à 94°. Ce produit est le diméthylcampholanediol :



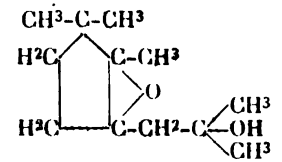
L'analyse a donné les résultats suivants : Substance, 0gr,2658; CO^2, 0gr,6277; H^2O, 0gr,2658, d'où en centièmes, trouvé : C, 72.20; H, 12.45 — théorie pour $C^{12}H^{24}O^2$: C, 72.00; H, 12.00.

On n'a pas pu isoler d'autre corps dans cette réaction.

Le diméthylcampholanediol est très soluble dans l'alcool à 95° et très soluble dans le benzène.

Action de l'iodure de méthylmagnésium sur le cétocampholénate d'éthyle.

On a fait réagir à la façon ordinaire 3 mol. d'iodure de méthylmagnésium sur le cétocampholénate d'éthyle. Après décomposition par la glace en présence d'acide sulfurique, on décante la liqueur éthérée, on sèche sur le sulfate de sodium et on distille l'éther; par refroidissement le résidu cristallise. On essore et on fait recristalliser dans l'alcool absolu jusqu'à point de fusion constant qui est de 142°. Ce corps est l'oxydiméthylcampholénol :



L'analyse donne les résultats suivants : Substance, 0gr,2432; CO^2, 0gr,6492; H^2O, 0gr,2477, d'où en centièmes, trouvé : C, 72.80; H, 11.32 — théorie pour $C^{12}H^{22}O^2$: C, 72.72; H, 11.11.

N° 80. — Recherches sur la ricinine; par **MM. L. MAQUENNE et L. PHILIPPE.**

La ricinine, découverte en 1864 par Tuson dans les graines du ricin, fut d'abord considérée comme un alcaloïde, dont on a même décrit un chloromercurate et un chloroplatinate (1).

(1) *Journ. f. prakt. Ch.*, t. 94, p. 414.

Soave ayant montré plus tard qu'elle ne s'unit pas aux acides et que la potasse en dégage de l'alcool méthylique (1), cette manière de voir dut être abandonnée et on la considéra généralement comme l'éther méthylique d'un acide particulier, l'acide *ricininique*, qui prend naissance aussi lorsqu'on oxyde la ricinine par le permanganate.

C'est actuellement la seule indication précise que l'on possède sur sa nature chimique.

En 1897, Schulze retira des jeunes pousses de ricin une substance cristallisée, qu'il décrivit comme principe nouveau sous le nom de *ricidine* (2); ce corps fut bientôt identifié par Evans à l'ancienne ricinine de Tuson (3), en sorte que celle-ci reste, sinon le seul, au moins le plus important des principes cristallisables que renferme la semence de ricin dégraissée.

On a signalé un certain nombre de dérivés par substitution, chlorés ou bromés, de la ricinine et de l'acide ricininique, mais on ignore absolument leur structure moléculaire; leur composition même est restée jusqu'à présent indécise, car nous voyons successivement attribuer à la ricinine les formules $C^{17}H^{18}N^4O^4$ (Soave), $C^{12}H^{13}N^3O^3$ (Schulze) et $C^{16}H^{18}N^4O^4$ (Evans) qui, ainsi que nous allons le voir, sont toutes inexactes, par leur grandeur aussi bien que par la composition qu'elles expriment.

Ces produits, à peine solubles dans les réactifs neutres, se prêtent mal aux déterminations de poids moléculaire par voie physique; pour établir leur véritable formule il était nécessaire de les dédoubler en produits plus simples, c'est à quoi nous avons réussi au cours du présent travail.

Préparation de la ricinine. — La matière première qui convient le mieux à cette préparation est le tourteau de ricin commercial, d'origine russe. On épuise par trois traitements méthodiques à l'eau bouillante, on filtre, d'abord sur des tamis, ensuite au papier, on concentre les liqueurs à feu nu jusqu'à consistance de sirop épais, puis on reprend par l'alcool fort bouillant et on filtre à nouveau.

La solution alcoolique est alors évaporée dans le vide et le résidu traité, sur le bain-marie, par le chloroforme, étendu de la moitié de son volume d'alcool. On obtient ainsi une solution jaunâtre que l'on évapore une dernière fois, jusqu'à sec : le résidu

(1) *Bull. Soc. chim.*, 1895, t. 14, p. 835.
(2) *D. ch. G.*, 1897, t. 30, p. 2197.
(3) *Centralblatt*, 1900, t. 1, p. 612.

est formé de ricinine brute, que l'on purifie par redissolution et cristallisation dans l'eau chaude.

Le rendement moyen est d'environ 2 gr. par kilogr. de tourteau et nous avons pu ainsi, sans difficulté, obtenir 250 gr. de produit absolument blanc et presque chimiquement pur.

Pour l'analyse il est cependant nécessaire de le soumettre encore à deux cristallisations successives, l'une dans le chloroforme alcoolique, l'autre dans l'eau, de manière à séparer une trace de matières grasses ou résineuses qu'il retient assez énergiquement.

La ricinine présente l'aspect de lamelles incolores, peu solubles dans l'eau et les liquides organiques, même bouillants, et assez nettement fusibles à 201°. Sa saveur, extrêmement amère, est caractéristique.

L'analyse donne des résultats qui concordent avec la formule $C^8H^8N^2O^2$, plus pauvre en hydrogène que celles qui ont été proposées jusqu'à présent. Trouvé : C, 58.60; H, 4.96; N, 17.10 — calculé : C, 58.54; H, 4.88; N, 17.07.

Préparation de l'acide ricininique. — Pour obtenir ce corps il suffit, conformément aux indications de Soave, de saponifier la ricinine par ébullition avec une lessive de potasse et de précipiter ensuite la liqueur claire par un excès d'acide chlorhydrique : le rendement est quantitatif.

Au cours de la préparation il se dégage des vapeurs d'alcool méthylique, qu'il est facile de recueillir en s'aidant du serpentin Schlœsing. 50 gr. de ricinine nous ont ainsi donné, après rectification et dessiccation sur le carbonate de potassium, $9^{gr},3$ d'alcool sensiblement pur, alors que, d'après l'équation

$$C^8H^8N^2O^2 + KOH = C^7H^5N^2O^2K + CH^4O,$$

on aurait dû en recueillir $9^{gr},7$. L'accord est donc aussi satisfaisant que possible entre l'expérience et la théorie.

On a vérifié que l'alcool méthylique produit dans cette réaction est exempt d'homologues supérieurs en le transformant en iodure de méthyle, qui a passé sans résidu entre 43 et 44°.

L'acide ricininique brut se laisse très aisément purifier par cristallisation dans l'eau ; il présente alors la forme d'aiguilles brillantes, presque insolubles dans l'eau froide, peu solubles dans l'eau chaude et l'alcool, qui se décomposent sans fondre nettement sur le bloc, vers 320°.

Sa composition, ainsi qu'on pouvait le prévoir d'après son mode de préparation, est exactement représentée par la formule

$C^7H^6N^2O^2$. Trouvé : C, 56.06; H, 4.36; N, 18.49 — calculé : C, 56.00; H, 4.00; N, 18.67.

Dédoublement de l'acide ricininique. — Ce corps est extrêmement stable et en particulier résiste à l'action des lessives alcalines bouillantes, sans dégager d'ammoniaque; nous n'avons réussi à l'attaquer qu'en le chauffant à 150° avec cinq ou six fois son poids d'acide chlorhydrique fumant.

Après une heure la décomposition est complète; il se produit une forte pression d'acide carbonique, ce qui nécessite l'emploi de tubes à parois épaisses, et le liquide, à peine teinté de jaune, cristallise entièrement par évaporation.

On obtient ainsi un mélange salin que l'alcool absolu sépare nettement en deux parties : le résidu insoluble est formé de sel ammoniac pur, ainsi qu'on s'en est assuré par l'analyse de son chloroplatinate, la matière soluble cristallise dans l'eau en beaux prismes incolores, d'une transparence parfaite, sans mélange d'aucun autre corps en proportion appréciable.

La quantité de chlorhydrate d'ammoniaque qui se forme dans cette réaction (12^{gr},5 pour 38 gr. d'acide ricininique) correspond très sensiblement à une molécule, par conséquent à la moitié de l'azote contenu dans l'acide ricininique primitif.

Le second produit est très soluble dans l'eau et plus encore dans l'alcool, avec lequel il donne des solutions sirupeuses. Très efflorescent, il se liquéfie par chauffe rapide sur le bloc, vers 67-70°; après dessiccation à l'étuve il ne fond plus qu'au voisinage de 155-160°, en perdant un peu d'acide chlorhydrique.

Ses solutions précipitent instantanément les sels d'argent : il représente donc le chlorhydrate d'une base nouvelle, dérivée de l'acide ricininique par perte de gaz carbonique. Cette base ayant été isolée et analysée à part, il n'était pas utile de faire l'analyse complète de son chlorhydrate; nous y avons seulement dosé l'azote, le chlore et l'eau d'hydratation.

1° Produit hydraté, séché sous une cloche en présence d'un excès du même produit anhydre. Trouvé : Eau, 18.94; Cl, 17.90-17.84 — calculé pour $C^6H^7NO^2,HCl + 2H^2O$: Eau, 18.23; Cl, 17.97.

2° Produit anhydre, séché à 105°. Trouvé : Cl, 21.10; N, 8.76 — calculé pour $C^6H^7NO^2,HCl$: Cl, 21.98; N, 8.67.

Dans ce dernier cas le dosage du chlore est un peu inférieur à la théorie parce que le séjour à l'étuve entraîne une légère perte d'acide chlorhydrique; les gaz qui s'échappent d'un tube où l'on

dessèche les cristaux troublent en effet d'une manière sensible l'azote d'argent.

Pour isoler la base de ce sel nous avons d'abord employé l'hydrate d'argent, en proportion théorique : il reste alors du métal en dissolution, qu'il faut ultérieurement précipiter par l'acide sulfhydrique; l'opération est lente et les filtrations assez pénibles. Aussi est-il préférable de se servir d'ammoniaque, qui conduit plus rapidement au même résultat : on évapore à sec la solution ammoniacale du sel, sur le bain-marie, on reprend par l'alcool à 95°, qui laisse un résidu de chlorhydrate d'ammoniaque, on évapore de nouveau et on fait cristalliser le résidu dans l'eau.

La base cherchée se dépose alors sous forme d'aiguilles, renfermant d'ordinaire une molécule d'eau de cristallisation et qui présentent cette particularité d'être presque complètement insolubles dans l'eau glacée.

Dans certaines circonstances, par exemple dans l'alcool fort, il se forme parfois de gros cristaux prismatiques, très différents par leur aspect des aiguilles dont nous venons de parler; nous ne les avons pas étudiés spécialement.

L'analyse conduit à la formule $C^6H^4NO^2 + H^2O$. Trouvé : Eau, 12.26; dans le corps anhydre C, 57.36; H, 5.78; N, 11.36 — calculé : Eau, 12.58; C, 57.60; H, 5.60; N, 11.20.

Par ébullioscopie dans l'alcool absolu on a trouvé pour le produit anhydre un poids moléculaire égal à 130, par conséquent très voisin de celui qui correspond à la formule simple adoptée ci-dessus (M = 125).

Dès lors le dédoublement de l'acide ricininique s'effectue suivant l'équation

$$C^7H^6N^2O^2 + 2H^2O = CO^2 + NH^3 + C^6H^7NO^2,$$

qui achève d'établir l'exactitude des formules que nous avons proposées pour ce corps et son éther méthylique.

Le composé $C^6H^7NO^2$ fond vers 80° à l'état hydraté et à 170-171° à l'état anhydre; il présente les caractères d'une base faible et ne se laisse modifier que par voie de substitution : nous avons pu ainsi obtenir plusieurs dérivés bromés et un dérivé nitré, possédant la fonction d'acide fort, qui feront l'objet d'une autre communication.

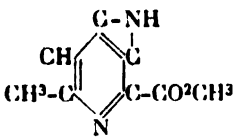
Sa molécule est donc à chaîne fermée et comme, d'autre part, ses solutions colorent en rouge le perchlorure de fer, ainsi qu'il arrive avec un grand nombre de composés pyridiques, il nous

semble naturel, au moins provisoirement, de le considérer comme une dioxypyridine ou une oxypyridone méthylée $C^5H^4NO^2(CH^3)$.

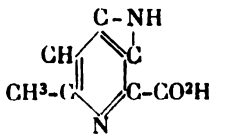
L'ensemble de ses propriétés le rapproche d'ailleurs beaucoup de la substance, décrite sous le même nom et avec la même formule par Ost et Bellmann, qui se forme quand on réduit le chlorure de l'acide coménamique par l'étain et l'acide chlorhydrique. L'identité possible de ces deux produits ne saurait être admise qu'après comparaison directe et examen de leurs principaux dérivés; c'est là une question qui nous occupe actuellement et sur laquelle nous espérons pouvoir fournir bientôt de nouvelles indications.

Conclusions. — Les résultats très nets que nous venons d'exposer montrent que la ricinine répond à la formule simple $C^8H^8N^2O^2$ et doit être envisagée comme un corps cyclique, renfermant un seul atome d'azote dans le noyau.

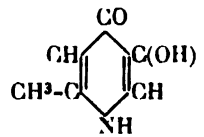
Si l'on admet qu'elle dérive, comme l'acide coménamique, de la picoline α, ce qui nous paraît assez vraisemblable, on pourra par conséquent représenter la ricinine et ses dérivés immédiats par les formules suivantes, sous la seule réserve des positions attribuées aux groupes substituants.



Ricinine.



Ac. ricininique.



Méthyloxypyridone.

La ricinine est donc, en définitive, un iminopicoline-carbonate de méthyle, c'est-à-dire un corps d'une structure infiniment moins complexe que ne le faisaient supposer les formules sous lesquelles on l'a représentée jusqu'ici.

N° 81. — Sur la détermination des points de fusion; par M. L. MAQUENNE.

Le point de fusion d'un corps, minéral ou organique, est incontestablement l'un de ses caractères les plus nets, au même titre que son point d'ébullition, s'il est volatil, ou son pouvoir rotatoire, s'il est actif sur la lumière polarisée.

Tous les chimistes sont d'accord sur ce point et chacun de nous a eu maintes fois l'occasion de constater avec regret que les nombres fournis par les anciens auteurs et reproduits par les ouvrages

classiques sont la plupart du temps inexacts, quelquefois de plus de 100°, comme dans le cas de la leucine (1).

De pareilles erreurs s'expliquent parce qu'autrefois on n'attachait pas aux points de fusion l'importance qu'ils méritent; rien n'est plus facile cependant que de déterminer avec exactitude le point de fusion d'un corps pur, lorsque celui-ci est assez stable pour ne subir aucune altération à la température où se manifeste son changement d'état. Le choix de la méthode, le mode de chauffage sont alors indifférents : l'emploi du tube capillaire plongeant dans l'acide sulfurique se recommande à la fois par la rapidité de ses indications et la simplicité du matériel nécessaire.

Il n'en est plus de même lorsqu'il s'agit d'un corps facilement altérable; dans ce cas les produits de sa décomposition viennent se mélanger avec ce qui reste de matière intacte et en abaissent le point de fusion d'une quantité d'autant plus grande qu'ils sont plus abondants. Il est alors nécessaire d'opérer aussi vite que possible.

C'est en vue de produire une chauffe rapide que nous employons, mes élèves et moi, le bloc métallique que j'ai décrit il y a 17 ans et au sujet duquel, dans la courte notice que je lui ai consacrée à cette époque, je n'ai fait valoir d'autre avantage que celui d'éviter les corrections nécessaires dans les autres méthodes (2). En réalité nous ne nous en servons que pour connaître les points de fusion *instantanée*, c'est-à-dire se produisant en moins d'une seconde de chauffe, ce dont sont incapables les autres dispositifs.

Le bloc représente donc, non un appareil quelconque, mais une véritable méthode d'expérimentation qui, dans le cas des substances peu stables, me paraît infiniment supérieure à toute autre, en ce sens qu'elle est seule capable de donner entre les mains de tous des résultats concordants.

Cette méthode paraît être encore peu connue, car, dans un mémoire tout récent, A. Müther et Tollens, comparant le bloc au tube capillaire, disent que « mit dem Bloc Maquenne soll man ähnlich verfahren ». Aussi ces auteurs trouvent-ils avec l'un et avec l'autre les mêmes nombres, d'où ils concluent que l'emploi du bloc ne présente aucun avantage (3).

Cette conclusion est logique et parfaitement juste si l'on se sert du bloc comme appareil à chauffe lente; elle ne l'est plus quand

(1) E. Fischer, *D. ch. G.*, 1900, t. **33**, p. 2373.
(2) *Bull. Soc. chim.*, 1887, t. **48**, p. 771.
(3) *D. ch. G.*, 1904, t. **37**, p. 313.

on l'utilise, comme nous, à la détermination du point de fusion instantanée. Je crois donc nécessaire, une fois pour toutes et en dépit de toutes les instructions qui peuvent accompagner le bloc dans le commerce, de préciser le mode opératoire qu'il convient de suivre pour s'en servir utilement.

Alors que la température monte on projette de temps en temps sur la surface du métal une parcelle (un dixième de milligramme environ) du corps étudié, en ne l'y laissant séjourner qu'un instant, et cela jusqu'à ce que la fusion se produise d'une manière brusque. On laisse alors refroidir et on continue la même manœuvre pendant que la température s'abaisse.

Dans le cas des corps stables on arrive ainsi, après quelques tâtonnements, à déterminer deux points, différant à peine d'une fraction de degré, auxquels le corps fond instantanément ou ne fond pas du tout: leur moyenne représente le point de fusion vrai, identique à celui que donne le tube capillaire. C'est ainsi que la mannite pure (régénérée de son hexacétine) fond sur le bloc en un quart de seconde à 167° et résiste indéfiniment à la température de 166°,5; l'acide benzoïque fond instantanément à 121°,5 et reste au contraire solide à 121°, etc. Ce sont des types de corps à point de fusion net.

Pour les matières instables le point de fusion instantanée, déterminé comme il vient d'être dit, n'est plus égal à celui qu'on observe en tube capillaire; tandis que ce dernier varie avec le temps de chauffe et s'abaisse d'autant plus que celle-ci a été moins rapide, le premier reste fixe et par suite nous paraît représenter mieux que les autres une véritable constante physique.

Le bloc est alors le seul appareil qui permette de suivre, à une température donnée, les progrès de la décomposition et, moyennant une dépense de quelques milligrammes de matière, on peut avec lui rassembler en moins d'une demi-heure plus d'observations que n'en pourraient fournir 20 tubes capillaires.

E. Fischer a fixé à 3 minutes le temps nécessaire pour obtenir la fusion à 205° (non corrigé) de la phénylglucosazone; cette durée, relativement courte pour les méthodes usuelles, correspond à une chauffe extrêmement lente pour le bloc, sur lequel la fusion doit s'effectuer en une seconde, au plus: de là les écarts signalés par Müther et Tollens entre les points de fusion reconnus pour ce corps par les différents auteurs, G. Bertrand et autres.

Pour donner une idée de leur grandeur je rapporterai ici quelques observations faites sur de la phénylglucosazone absolument pure, en vue d'étudier l'influence qu'exerce le chauffage préalable

sur la valeur de son point de fusion. La température du bloc était maintenue fixe et les temps nécessaires à la liquéfaction évalués en secondes.

Temps.....	200°	205°	210°	215°	220°	225°	230°
Températures.....	190″	70″	35″	15″	10″	5″	instant.

Il est clair d'après cela que le point 205-206°, généralement admis pour cette substance, n'a rien d'absolu et qu'il ne peut être considéré comme une constante que si l'on opère toujours dans les mêmes conditions; ceci est d'ailleurs absolument conforme aux idées que E. Fischer a émises sur ce sujet, il y a longtemps déjà.

Pour ce qui est de la leucine (régénérée de sa combinaison cuivrique) on la voit se volatiliser sur le bloc, sans fondre, à toutes les températures inférieures à 340°; il semble donc qu'elle soit infusible sous la pression ordinaire et qu'elle ne puisse fondre en tubes capillaires qu'à la faveur d'un commencement de décomposition.

Ces remarques montrent que, pour définir le point de fusion d'une substance qui s'altère sous l'action de la chaleur, il est indispensable de préciser les circonstances dans lesquelles il a été observé: c'est là une habitude à prendre qui nous paraît aussi nécessaire que celle qu'on a de faire connaître, après l'indication d'un pouvoir rotatoire, la nature du dissolvant, la concentration de la liqueur et la température de l'observation.

J'ajouterai enfin que la détermination du point de fusion instantanée, qu'elle soit obtenue avec le bloc ou par tout autre moyen, peu importe, dispense de ces données accessoires et par conséquent doit être préférée à celle des points de fusion dits ordinaires.

N° 82. — Sur les causes qui activent ou retardent l'autoinversion du saccharose; par M. L. LINDET.

On admet que l'inversion du sucre par l'eau seule à 100° sans addition d'acides ou de sels, est due aux propriétés très légèrement acides de celui-ci.

M. Prinsen-Geerlisch (1) a reconnu que l'inversion s'accélère par la formation même des sucres réducteurs, glucose et lévulose qui sont plus acides que le saccharose. Le fait, d'ailleurs, a été vérifié par M. Thorwald Madsen (2) et par M. Cohen (3) en étudiant

(1) Prinsen-Geerlisch, *Bull. Assoc. chim. de sucrerie*, 1898-1899, p. 63.
(2) Thorwald-Madsen, *Zeit. f. physik. Ch.*, 1901, t. 36, p. 290.
(3) Cohen, *Zeit. f. physik. Ch.*, 1901, t. 37, p. 69.

la vitesse de saponification par la soude de l'acétate de méthyle en présence des différents sucres.

Les travaux de MM. Raymann et Sulc (1) font connaître que le sucre ne s'invertit pas dans le verre et qu'il fournit au contraire des sucres réducteurs en présence du cuivre, de l'argent et des métaux de la famille du platine. Pour ces savants, les métaux agissent par *catalyse, en exaltant l'action inversive de l'eau.* Dans un vase de cuivre ou d'argent, il se produit en outre une faible quantité d'acide; il ne s'en produit pas dans un vase de platine. M. Karl Kullgren (2) a également constaté la formation d'un acide par la décomposition du sucre.

J'ai l'honneur de soumettre à la Société chimique un certain nombre d'expériences qui contrôlent ces derniers faits en les généralisant et en donnent une explication plus précise.

Pour rendre ces expériences comparables, je me suis toujours placé dans des conditions identiques : chauffage, dans l'eau bouillante d'une marmite à niveau constant, pendant 4 heures, d'une solution sucrée à 10 0/0. Les dosages à la liqueur de Fehling, dans les limites d'exactitude qu'ils peuvent donner, ont toujours concordé avec ceux obtenus au saccharimètre.

Je me fais un devoir de remercier ici M. Meunier, ingénieur-agronome, attaché à mon laboratoire, qui m'a aidé au début de ce travail.

I. — J'ai d'abord vérifié, grâce à l'obligeance de M. Dongier, sous-directeur du laboratoire des Hautes-Études à la Faculté des sciences, qui a bien voulu me servir de collaborateur, la différence d'acidité que présentent les sucres, en mesurant leur conductibilité électrique. M. Ostwald (3) a montré, en effet, que l'énergie inversive des acides est en raison de leur conductibilité électrique, et par conséquent de leur dissociation électrolytique ou du nombre d'ions H en liberté; on pourrait ajouter en raison de la chaleur dégagée par la formation de leurs sels, c'est-à-dire en raison inverse de leur dissociation chimique (4). J'ai constaté que la conductibilité de l'eau distillé · étant 1, celle du saccharose est de 1.3, celle du lévulose de 3.7 et celle du glucose de 5.1.

(1) Raymann et Sulc, *Centralblatt*, 1897, t. 1, p. 219, et t. 2, p. 476; 1898, t. 1, p. 608.

(2) Kullgren, *Zeit. f. physik. Ch.*, 1902, t. 41, p. 407.

(3) Ostwald, *Abrégé de Chimie générale*, 1893, p. 415; *Zeit. f. prakt. Ch.*, t. 31, p. 307. — Holland, *Théorie des ions*, p. 36.

(4) Berthelot, *Mécanique chimique*, t. 1, p. 365.

On peut remarquer d'ailleurs que la molécule du saccharose dédoublée par l'inversion doit être deux fois acide.

J'ai constaté que l'addition de 1/3000 du sucre inverti augmente du simple au double l'auto-inversion du saccharose, et que les différents sucres raffinés du commerce, donnent des quantités de sucres réducteurs d'autant plus grandes que le sucre renferme plus de glucose. Il y a donc intérêt, dans ces expériences, à se servir du même sucre et choisi parmi les mieux raffinés.

II. — Si le vase dans lequel se fait l'inversion est en verre, surtout en verre blanc, le liquide enlève à celui-ci une quantité de silicates alcalins suffisante pour saturer la légère acidité du sucre et retarder ou même arrêter la formation des sucres réducteurs.

On constate qu'une même fiole chauffée pendant un même temps avec une solution sucrée à 10 0/0, chaque fois renouvelée, fournit des quantités de sucre inverti, qui sont entre elles comme 1, 4.1, 5.3 et se maintiennent ensuite à ce niveau. Cet *amorçage* peut être fait en épuisant, pour ainsi dire, au préalable la fiole avec de l'eau bouillante ou avec de l'acide sulfurique dilué. L'inversion dans ces deux cas, atteint du premier coup le maximum, c'est-à-dire qu'elle est de 4 à 6 fois plus forte qu'elle serait dans une fiole neuve.

III. — Si l'on emploie, pour éviter les inconvénients que le verre présente. des vases métalliques, zinc, aluminium, plomb, étain, cuivre, etc., on obtient des résultats qui, pour les mêmes conditions, varient de 1 à 20.

Cette observation m'a amené à étudier de plus près que ne l'avaient fait MM. Raymann et Sulc l'action des métaux sur l'inversion, en introduisant ces métaux à l'état de grenailles ou de tournure dans une solution sucrée à 10 0/0, et en les chauffant au B.-M. à 100°. Les expériences ont été faites avec des fioles *équilibrées*, c'est-à-dire choisies parmi celles qui, après un chauffage préalable, ont fourni une même quantité de sucre inverti, dans des conditions identiques.

J'ai constaté alors que certains métaux activent beaucoup l'inversion (Cu, Pb, Sn, Bi, etc.), d'autres l'activent légèrement (Al, Sb), d'autres sont indifférents (Ni, Cr, As, Au, Pt, Ag, Hg, etc.), d'autres enfin la retardent (Co, Cd, Mn, Fe, Zn, Mg, etc.).

Pour expliquer ces différences d'action, il convient de prendre en considération un certain nombre de phénomènes superposables.

Le premier de ces phénomènes est la formation au contact de l'eau aérée d'hydrates d'oxydes. Quand on agite à la température ordinaire de l'eau distillée avec de la tournure de cuivre, on cons-

tate très rapidement dans la liqueur des traces de cuivre au moyen du réactif de Bach (1) (formaldoxime).

Cette eau, à la limite de sensibilité de ce réactif (1/1 000000), additionnée de sucre, donne une inversion deux fois plus rapide que si le sucre était dissous dans l'eau distillée. La même expérience peut être faite avec l'étain ou le plomb. Les hydrates d'oxyde à l'état infinitésimal ont donc accéléré l'inversion, peut-être en transportant H^2O sur le saccharose, pour se réhydrater incessamment ; peut-être en agissant à la façon des acides aisément dissociables et actifs par leurs ions H, peut-être, enfin, en formant des sucrates dissociables. Je n'ai pu vérifier cette dernière hypothèse ; le réactif de Bach m'a permis de constater que de l'hydrate de cuivre précipité, ne se dissout pas plus à froid dans l'eau sucrée que dans l'eau pure.

A chaud, il y a de la part du $Cu(OH)^2$ oxydation très légère du saccharose et formation d'une trace d'un sel de cuivre, dont on peut mettre l'acide en liberté par H^2S ; mais je n'ai pu obtenir trace d'acide, reconnaissable au tournesol, qu'en chauffant au moins pendant 10 heures de l'hydrate d'oxyde de cuivre, en présence du saccharose ; l'oxyde de plomb et l'oxyde de zinc ne m'ont rien donné dans les mêmes conditions. Or, le chauffage dans mes expériences n'a pas duré plus de 4 heures, et l'influence de ces sels me paraît devoir être écartée.

Ces sels, cependant, si l'on admet leur existence avant même que les réactifs les plus sensibles puissent les déceler, de même, peut-être, que ces sucrates en quantités infinitésimales, activeraient l'inversion du sucre, à la façon des sels facilement dissociables $ZnCl^2$, $CaCl^2$, $SrCl^2$, NH^4Cl, sur lesquels M. Berthelot a, le premier, en 1852, appelé l'attention (2).

Le retard apporté à l'inversion par certains métaux, comme le zinc, le magnésium, etc., s'explique encore par la formation d'hydrates d'oxyde. Ceux-ci sont alcalins et saturent la légère acidité des sucres.

Si l'on remonte plus haut dans la série, on trouve les métaux alcalino-terreux et alcalins dont l'action est absolument paralysante ; l'influence du verre alcalin en est la preuve.

D'autres métaux sont indifférents, comme le platine, l'or, le mercure, l'argent, parce que dans ces conditions, ils ne forment pas d'oxydes.

(1) Bach, *Comptes rendus*, 1899, t. **128**, p. 363.
(2) Berthelot, *Comptes rendus*, 1852, t. **34**, p. 799.

Les résultats que l'on obtient en chauffant les solutions sucrées dans des vases métalliques viennent confirmer le rôle des hydrates d'oxyde.

Si le liquide est aéré, l'inversion est plus active que si le liquide a été préalablement bouilli.

Un vase d'aluminium donne des inversions de plus en plus fortes, parce que ses parois se recouvrent d'alumine qui est activante. On le *désamorce* en le lavant à l'acide sulfurique, puis à l'eau.

Si l'on écrouit le métal, on le rend moins poreux, moins attaquable, et l'inversion se ralentit ; si au contraire, on le frotte avec du papier émeri, l'inversion s'accélère.

On ne peut s'empêcher de remarquer que les métaux possèdent vis-à-vis de l'inversion des propriétés d'autant plus actives que la chaleur dégagée dans la formation de leurs composés est plus faible, et que la tendance à la dissociation chimique est plus grande.

On constate d'autre part, que ces mêmes métaux provoquent d'autant plus l'inversion que leurs composés sont moins sensibles à la dissociation électrolytique, dégagent moins de chaleur pour leur ionisation et ont une tension moindre de dissolution électrolytique (1).

Je me borne pour le moment à établir ces simples rapprochements, et à dire que MM. Fahlenberg (2), Dawis et Fowler (3) rappelant les travaux de MM. Walker et Aston (4) et de M. Long (5) ont montré que l'influence des sels dans l'inversion est liée avec leurs tensions électrochimiques.

N° 83. — Note sur deux nouvelles essences algériennes ; par MM. P. JEANCARD et C. SATIE.

Les deux nouvelles essences que nous avons examinées croissent en Algérie, dans la région des Hauts-Plateaux. Elles ont été obtenues en 1903 par la distillation de la plante entière. L'essence de Gouft est d'un jaune très clair, tandis que l'essence de Scheih est brun rouge. L'odeur du Scheih est voisine de celle de l'absinthe; l'odeur du Gouft est térébenthinée et se rapproche de celle du lentisque.

(1) Berthelot, *Mécanique chimique*, t. 1, p. 357, 360, 365, 377 et 378.
(2) Hollard, *Op. laud.*, p. 84, 89 et 151.
(3) Falenberg, Dawis et Fowler, *Centralblatt*, 1899, t. 1, p. 598.
(4) Walker et Aston, *Am. chem. Soc.*, t. 67, p. 576.
(5) Long, *Am. chem. Soc.*, t. 18, p. 693.

Nous ne disposions pas d'une quantité suffisante de ces deux essences pour tenter une détermination rigoureuse de leurs constituants. Nous avons cependant fait quelques caractérisations sommaires en vue de faire plus tard une détermination complète de la composition de ces essences.

Voici les constantes physiques et chimiques des essences de Gouft et de Scheih :

	Essence de Gouft.	Essence de Scheih.
Poids spécifique à 9°,5	0.8720	0.9540
Pouvoir rotatoire à 10°	—15°20	trop colorée
Viscosité apparente à 9°,5	43"	163"
Viscosité spécifique à 9°,5	49"	170"
Acidité	1.12	8.4
Indice de saponification	14	66.5
Indice de saponification après acétylation	42	129.5

L'essence de Gouft est soluble dans une demi-partie d'alcool à 96°, avec légère opalescence avec 3 et 20 parties. La solubilité de l'essence de Scheih est la suivante à 12° :

Alcool à 80°	1
— 75°	1.5
— 70°	2.5
— 65°	très léger louche avec 20

Essence de Gouft. — On a distillé, à la pression ordinaire, 54 gr. d'essence desséchée sur du sulfate de soude anhydre. La distillation commence à 155°, et à 170° il se dégage quelques vapeurs. On a obtenu ainsi en chiffres ronds :

Avant 170°	75 %
Après 170°	25

La portion passant avant 170°, reprise dans un ballon de Ladenburg, a donné les résultats suivants :

Températures.	P. 100 de l'essence primitive.	Pouvoir rotatoire.
Avant 155°	4.6	— 1°30 × 5 = — 7°30
155-160°	4.6	— 2°10 × 5 = — 10°50
160-165°	44.4	— 17°30
165-170°	13	— 7°30 × 2 = — 15°
Résidu et pertes	8.4	

La portion 160-165 donne une légère coloration jaune avec la soude, ce qui semble indiquer la présence de composés oxygénés. Par oxydation au moyen du permanganate de potasse en solution alcaline, l'odeur de pinène est très prononcée.

Cinq gr. de cette portion sont entraînés à la vapeur d'eau en

présence de soude étendue. On obtient du pinène gauche ayant comme pouvoir rotatoire —30°,50 et donnant un nitrosochlorure fusible à 103°.

La portion passant après 170° a —7° comme pouvoir rotatoire. On en traite 10 gr. par l'anhydride phtalique en présence de benzol. On isole ainsi quelques gouttes d'un alcool primaire ayant l'odeur du géraniol.

La portion non combinée à l'anhydride phtalique se présente comme une masse jaune claire, à l'aspect résineux.

Essence de Sheih. — Cette essence contient environ 15 0/0 de produits solubles dans la soude et insolubles dans le carbonate de soude. On traite 46 gr. d'essence par 50 gr. de soude à 5 0/0. La solution sodique est lavée plusieurs fois à l'éther. Par décomposition au moyen de l'acide chlorhydrique étendu on obtient environ 5 à 6 gr. d'une huile rouge, très épaisse.

Cette huile, traitée en solution alcaline par le chlorure de benzoyle, donne des cristaux fondant, après cristallisation dans l'alcool étendu, à 107-108°.

Le dérivé benzoylé saponifié fournit des cristaux fusibles à 51°. Ce point de fusion et celui du dérivé benzoylé permettent de conclure à la présence de l'éther diméthylique du pyrogallol.

$$C^6H^3\begin{cases}OCH^3\\OCH^3\\OH\end{cases}.$$

L'essence dépouillée de phénols, après lavages et séchage, a été distillée (37 gr.) à la pression ordinaire. La distillation a commencé à 175° et a donné :

Températures.	P. 100 de l'essence primitive.	Pouvoir rotatoire.
Avant 190°	15.2	$-7° \times 5 = -35°$
190-200°	17.4	$-17° \times 2 = -34°$
Après 200°	48	

La portion passant après 200°, traitée par l'anhydride phtalique, ne fournit presque rien. On traite ensuite par le chlorhydrate d'hydroxylamine et on soumet à un entrainement à la vapeur d'eau. Parmi les corps non combinés à l'hydroxylamine, on distingue nettement l'odeur du thuyol. Le résidu du ballon n'est constitué que par des traces d'un produit résineux.

La portion 190-200°, traitée de la même manière, a donné une oxime fondant à 51°. La présence de la thuyone et du thuyol est presque certaine dans l'essence de Scheih.

(Travail fait au laboratoire de recherches de la maison Jeancard fils, à Cannes.)

5 Mai 1904 3e série, t. XXXI-XXXII, n° 9

Stanford University MAY 23 1904

BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

COMPRENANT

LE PROCÈS-VERBAL DES SÉANCES, LES MÉMOIRES

PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ

L'ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

PUBLIÉS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER

LA REVUE DES BREVETS, ETC.

COMMISSION D'IMPRESSION :

MM. G. ANDRÉ, V. AUGER, A. BÉHAL, G. BERTRAND, A. GAUTIER, M. HANRIOT, H. MOISSAN.

RÉDACTEURS :

MM. P. ADAM, V. AUGER, BLAISE, L. BOURGEOIS, L. BOUVEAULT, BURCKER, COPAUX, A. CORVISY, M. DELACRE, DESGREZ, J. DUPONT, FERNBACH, FREUNDLER, HÉBERT, LAMBLING, LESPIEAU, MARQUIS, F. REVERDIN, TH. SCHNEIDER, SIMON, VALEUR, VÈZES, WAHL, ED. WILLM.

Secrétaire de la rédaction : M. BEHAL.

Ce numéro contient :

Procès-verbaux et Mémoires..... Tome XXXI, p. 481 à 544
Analyse des Travaux étrangers..... Tome XXXII, p. 545 à 592

Le *Bulletin* [illegible] eux parties : Mémoires — Travaux étrangers, destinées à ê[illegible] l'année, classé[illegible] reliées séparément. Il est servi gratuit[illegible] les membr[illegible] Société.
Les pers[illegible] res à la S[illegible] ent s'abonner aux prix suivants [illegible]
Un a[illegible] — Départ[illegible] Union postale, 33 fr. [illegible] chaque mois).

L[illegible] x de la Société, 8, rue Favart.

[illegible] CINE

GRANDS PRIX
PARIS 1889 & 1900

DE LAIRE & Cie

92, Rue Saint-Charles, PARIS

PRODUITS DE CHIMIE ORGANIQUE

USINES

92, Rue Saint-Charles et Quai des Moulineaux, 47

(PARIS) — (ISSY)

INSTRUMENTS DE PRÉCISION EN VERRE

CONSTRUCTEUR

G. BERLEMONT, 11, rue Cujas — Paris.

Chargé des Cours du Travail du Verre à l'École de Physique et de Chimie et à la Faculté des Sciences de Paris.

INSTALLATION TECHNIQUE DE LABORATOIRES SCIENTIFIQUES ET INDUSTRIELS

VERRERIE, TERRE, GRÈS, PORCELAINE, CHAUFFAGE. Téléphone 507-33

SOMMAIRE DU N° 9

Pages.

Extraits des procès-verbaux des séances..... 481

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

BLAISE (E. E.). Methode de préparation des aldéhydes et de dégradation méthodique des acides. 483

CHARABOT (Eug.) et J. ROCHEROLLES. Recherches expérimentales sur la distillation..... 533

GUYOT (A.) et A. HALLER. Sur le produit de la combinaison de l'aldéhyde ortho-nitrobenzoïque avec le phénol en présence d'acide chlorhydrique..... 530

MOUREU (Charles). Sur la condensation des éthers acétyléniques avec les alcools. Synthèse d'éthers β-acétaliques..... 493

MOUREU (Ch.). Sur le dédoublement des éthers β-acetaliques par la chaleur. Méthode générale de synthèse d'éthers éthyléniques β-oxyalcoylés..... 509

MOUREU (Ch.). Acides éthyléniques β-oxyalcoylés..... 517

MOUREU (Ch.). Dédoublement par la chaleur des acides éthyléniques β-oxyalcoylés. Carbures éthyléniques oxyalcoyles..... 522

MOUREU (Ch.). Sur la condensation des carbures acétyléniques avec les alcools..... 526

SCHMITT (Ch.). Produits de condensation des éthers cyanacétiques avec les éthers acylcyanacétiques..... 529

VIENT DE PARAITRE :

La deuxième partie de la table du **Bulletin de la Société chimique** de 1889 à 1898 (1171 pages), rédigée par Th. SCHNEIDER, ancien Secrétaire de la Rédaction du *Bulletin de la Société chimique.*

PRIX . . . . . **30 francs**

Pour les deux tables.

En vente chez MASSON ET Cie, Éditeurs.

SUITE DU SOMMAIRE

ANALYSE DES TRAVAUX ÉTRANGERS.

Chimie générale.

Pages.

KONOVALOF (D. P.). Sur la corrélation entre l'effet thermique de la dissolution et la tension de vapeur 516
KONOVALOF (D. P.). Action des acides sur l'éther 536
PERMAN (Edgar Philip.). La pression de vapeur de la solution aqueuse d'ammoniaque (2e partie). 547
RICHTER-RJEVSKAIA (Mme N. P.). Sur la tension de vapeur du brome dans les solutions d'acide bromhydrique 545

Chimie minerale.

ARBOUSOF (A. E.). Sur les combinaisons formées par les composés halogénés du cuivre avec les éthers de l'acide phosphoreux 548
DONY-HÉNAULT (Octave). Sur la radio-activité du peroxyde d'hydrogène 548
JAQUES (Arthur). La décomposition du thiosulfate de sodium cristallisé par la chaleur 550
LOTTERMOSER (A.). Sur les dérivés halogénés colloïdaux de l'argent 558
MÉLIKOF (P.) et P. KAZANETSKY. Sur l'acide hyperniobique 559

Chimie organique.

ANDREASCH (R.) et A. GIPSER. Sur les acides rhodaniques substitués et leurs produits de condensation avec les aldéhydes 560
ANTON-KAILAN. Sur l'alcool amylique de fermentation 566
COHEN (Julius B.) et Samuel Henry Clifford BRIGGS. La rotation des éthers menthyliques des acides chlorobenzoïques isomères 575
EHRLICH (P.) et F. SACHS. Préparation comme expérience de cours des colorants du triphénylméthane au moyen de la combinaison de bromure de magnésium et de la diméthylaniline. 587
FLURSCHEIM (B.). Sur l'éther β-diéthylaminopropionique 589
FŒRG (R.). Sur la glycolisation des bioses 590

MASSON ET Cie, ÉDITEURS, 120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN, PARIS (6e)

Vient de paraître :

L'EAU DE MER
MILIEU ORGANIQUE

CONSTANCE DU MILIEU MARIN ORIGINEL, COMME MILIEU VITAL DES CELLULES, A TRAVERS LA SÉRIE ANIMALE

PAR **René QUINTON**

Assistant du Laboratoire de Physiologie pathologique des Hautes-Études, au Collège de France.

Un volume grand in-8°, de VIII-504 pages . . . . . **15** fr.

L'ouvrage de M. R. Quinton est consacré à l'établissement d'une loi nouvelle, la *loi de constance marine originelle*. Dans la première partie de son livre, M. R. Quinton démontre l'origine aquatique, marine, du règne animal tout entier. Le travail est effectué pour chaque groupe zoologique en particulier. Les premières cellules vivantes, d'où sont dérivés par la suite tous les organismes animaux, ont été des cellules marines. Dans la seconde partie, l'auteur établit ce fait complètement imprévu, à savoir qu'en créant des organismes de plus en plus compliqués et indépendants, d'abord habitants des mers, puis des eaux douces ou des terres, la vie animale a toujours tendu à maintenir, pour ses activité vitale maxima, les cellules composant chaque organisme dans un milieu marin. Il en résulte, selon l'expression même de l'auteur, que tout organisme, si haut que soit le rang qu'il occupe dans l'échelle zoologique, *est un véritable aquarium marin, où continuent à vivre, dans les conditions aquatiques des origines, les cellules qui le constituent.*

RAPPORT

du

COMITÉ INTERNATIONAL DES POIDS ATOMIQUES

Le Comité international des poids atomiques (1) a l'honneur de vous présenter le rapport suivant :

Dans le tableau des poids atomiques pour 1904 deux modifications sont indiquées depuis 1903. Le poids atomique du cœsium a été légèrement modifié pour le faire cadrer avec les données de Richards et d'Archibald, et celui du cérium, en conformité des analyses de Brauner. La valeur du lanthane reste toujours controversée et toute modification à ce sujet serait aujourd'hui prématurée. La même considération peut être aussi invoquée en ce qui concerne l'iode. Ladenburg a montré que le chiffre admis pour l'iode est probablement trop bas, mais on sait que d'autres recherches sur ce sujet suivent leur cours, et tant qu'elles ne seront pas achevées, il serait inutile de proposer une modification quelconque. Plusieurs des poids atomiques consignés dans le tableau sont plus ou moins incertains. Cela paraît évident pour les éléments les plus rares tels que le gallium, l'indium, le columbium, le tantale, etc. Mais quelques-uns des éléments plus communs ont également besoin d'une revision, et nous nous permettons d'appeler l'attention sur un petit nombre de ces derniers.

Parmi les métaux, les poids atomiques du mercure, de l'étain, du bismuth et de l'antimoine devront être de nouveau revisés

(1) Les anciens membres du Comité éprouvent le plus grand plaisir à annoncer l'entrée dans le comité du professeur Moissan. Ils sont convaincus que cette nomination rencontrera l'approbation universelle.

parce que les chiffres donnés ne sont pas suffisamment concordants. Le palladium, en raison des divergences des différentes recherches, et peut-être bien le vanadium, pour lequel les expériences sont en trop petit nombre, méritent qu'on s'y arrête. Parmi les métalloïdes, le phosphore a été particulièrement négligé et notre connaissance du silicium ne repose que sur un calcul proportionnel. Pour ce dernier cas, de nouvelles recherches paraissent utiles. Chacun de ces éléments mériterait de nouvelles déterminations.

Il y a un autre point sur lequel nous devons notamment appeler l'attention. Un grand nombre des proportions qu'ont données les calculs des poids atomiques ont été obtenues en utilisant pour faire ces analyses des récipients en verre et par des procédés impliquant l'emploi d'acides forts. Dans ce cas, la solubilité du verre doit être envisagée, mais, si aucune transmission de matière d'un récipient à l'autre n'avait eu lieu, une faible conversion des silicates en chlorures produirait une augmentation de poids durant l'opération et introduirait ainsi une cause d'erreur dans la fixation des poids atomiques. De telles erreurs sont, sans aucun doute, très petites, et cependant elles ne devraient pas être négligées. Maintenant que des vases en silice pure sont à la disposition des expérimentateurs, ils pourraient être substitués au verre ordinaire dans tous les travaux de détermination des poids atomiques. Une étude au sujet de l'emploi comparatif des deux sortes de verre est on ne peut plus désirable.

Signé : F. W. Clarke, T. E. Thorpe,
Karl Seubert, Henri Moissan.

1904

Poids atomiques de la Commission internationale.

		O = 16.	H = 1.			O = 16.	H = 1.
Aluminium	Al	27,1	26,9	Néodyme	Nd	143,6	142,5
Antimoine	Sb	120,2	119,3	Néon	Ne	20,0	19,9
Argent	Ag	107,93	107,12	Nickel	Ni	58,7	58,3
Argon	A	39,9	39,6	Niobium	Nb	94,0	93,3
Arsenic	As	75,0	74,4	Or	Ao	197,2	195,7
Azote	N	14,04	13,93	Osmium	Os	191,0	189,6
Baryum	Ba	137,4	136,4	Oxygène	O	16,00	15,88
Bismuth	Bi	208,5	206,9	Palladium	Pd	106,5	105,7
Bore	B	11,0	10,9	Phosphore	P	31,0	30,77
Brome	Br	79,96	79,36	Platine	Pt	194,8	193,3
Cadmium	Cd	112,4	111,6	Plomb	Pb	206,9	205,35
Calcium	Ca	40,1	39,8	Potassium	K	39,15	38,86
Carbone	C	12,00	11,91	Praséodyme	Pr	140,5	139,4
Cérium	Ce	140,25	139,2	Radium	Ra	225,0	223,3
Cœsium	Cs	132,9	131,9	Rhodium	Rh	103,0	102,2
Chlore	Cl	35,45	35,18	Rubidium	Rb	85,4	84,8
Chrome	Cr	52,1	51,7	Ruthénium	Ru	101,7	100,9
Cobalt	Co	59,0	58,56	Samarium	Sa	150,0	148,9
Crypton	Kr	81,8	81,2	Scandium	Sc	44,1	43,8
Cuivre	Cu	63,6	63,1	Sélénium	Se	79,2	78,6
Erbium	Er	166,0	164,8	Silicium	Si	28,4	28,2
Etain	Sn	119,0	118,1	Sodium	Na	23,05	22,88
Fer	Fe	55,9	55,5	Soufre	S	32,06	31,83
Fluor	F	19,0	18,9	Strontium	Sr	87,6	86,94
Gadolinium	Gd	156,0	155,0	Tantale	Ta	183,0	181,6
Gallium	Ga	70,0	69,5	Tellure	Te	127,6	126,6
Germanium	Ge	72,5	71,9	Terbium	Tb	160,0	158,8
Glucinium	Gl	9,1	9,03	Thallium	Tl	204,1	203,6
Hélium	He	4,0	4,0	Thorium	Th	232,5	230,8
Hydrogène	H	1,008	1,000	Thulium	Tu	171,0	169,7
Iode	I	126,85	125,90	Titane	Ti	48,1	47,7
Indium	In	114,0	113,1	Tungstène	W	184,0	182,6
Iridium	Ir	193,0	191,5	Urane	U	238,5	236,7
Lanthane	La	138,9	137,9	Vanadium	V	51,2	50,8
Lithium	Li	7,03	6,98	Xénon	X	128,0	127,0
Magnésium	Mg	24,36	24,18	Ytterbium	Yb	173,0	171,7
Manganèse	Mn	55,0	54,6	Yttrium	Y	89,0	88,3
Mercure	Hg	200,0	198,5	Zinc	Zn	65,4	64,9
Molybdène	Mo	96,0	95,3	Zirconium	Zr	90,6	89,9

Les mémoires ci-après contenant de nouvelles déterminations des poids atomiques ont été publiés durant l'année 1903.

Cérium. — Brauner et Batek, *Zeit. Anorg. Ch.*, t. **34**, p. **103**.

Cérium. — Brauner, *ibid.*, t. **34**, p. 207.

Cœsium. — Richards et Archibald, *ibid.*, t. **34**, p. **353**.

Lanthane. — Jones, *ibid.*, t. **36**, p. 92.

Radium. — Mme Curie, *Ann. Chim. Phys.* (VII), t. **30**, p. **140**.

Fluor. — Meyer, *Zeit. Anorg. Ch.*, t. **36**, p. **313**.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 25 MARS 1904.

Présidence de M. HALLER, *président.*

Le procès-verbal est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres non résidents :

M. LAFITTE, industriel à Dax;

M. ROUX (Eugène), assistant au Muséum d'histoire naturelle, 16, Chaussée-de-l'Étang, à Saint-Mandé;

M. DELATTRE, pharmacien, à Arras.

Sont proposés pour être membres non résidents :

M. HOLLANDE (Paul), pharmacien de 1re classe, à Chambéry, présenté par MM. JEANTON et BÉHAL;

M. le Dr GACON, pharmacien de 1re classe, 4, Cours-Morand, à Lyon, présenté par MM. CAZENEUVE et JALIMARD;

M. MOREAU (Jules), licencié ès sciences, chimiste œnologue, à Belleville-sur-Saône (Rhône), présenté par MM. LESER et GRIGNARD;

M. LAINVILLE (René), essayeur du Commerce, 5, rue Bergeret, à Bayonne, présenté par MM. NEVEU et QUENNESSEN.

La Société a reçu pour la bibliothèque :

La *Revue générale de chimie pure et appliquée*, de Jaubert;

Les *Annales de la brasserie et de la distillerie*, de Fernbach;

Note *sur deux gommes de la République Argentine*, par J. A. Dominguez;

Sur la Cryolithionite, espèce minérale nouvelle, par N. V. Ussing;

Lois de l'électrolyse et préparation électrolytique des corps simples, par Fernand Girardet.

M. Juillard communique le résultat de ses recherches sur l'érythrine.

M. E. Roux décrit la mannamine, base qu'il a obtenue en réduisant l'oxime du mannose par l'amalgame de sodium. Elle doit être considérée comme l'amino-1-hexanepentol $\frac{4.5}{2.3}6$ suivant la nomenclature fractionnaire de M. Maquenne.

La mannamine est l'isomère de la glucamine décrite par MM. Maquenne et Roux, de la galactamine et l'homologue de la xylamine, et de l'arabinamine décrites ensuite par lui.

Il fait connaître ses propriétés générales, ainsi que celles de quelques-uns de ses sels et dérivés.

Son étude montre que la réduction des oximes s'applique bien à tous les sucres aldéhydiques réducteurs. Il propose de désigner les nouvelles bases ainsi obtenues sous le nom générique de glucamines.

M. Blanc communique à la Société le résultat de ses recherches sur la synthèse des acides αα-diméthylglutarique et diméthyladipique obtenus par cyanuration des lactones correspondantes.

M. Locquin précise les conditions dans lesquelles il faut se placer pour obtenir les monoximes des α-dicétones du type $R\text{-}CO\text{-}\underset{\underset{NOH}{\|}}{C}\text{-}R'$. On saponifie les éthers acylacétiques monosusbstitués par l'acide sulfurique porté à 80° et l'on traite les acides β-cétoniques obtenus par les cristaux des chambres de plomb ou le chlorure de nitrosyle.

Les isonitrosocétones ainsi obtenues, traitées par l'acide nitreux, donnent les α-dicétones du type R-CO-CO-R', ou R et R' peuvent être quelconques.

M. Locquin présente, en outre, un nouveau modèle de réfrigérant et une nouvelle colonne à rectification.

M. Freundler décrit une modification apportée à la forme usuelle de la presse à la pastille. L'appareil en question est construit par les soins de M. Berlemont.

M. Taboury étudie l'action du soufre sur les composés organomagnésiens des hydrocarbures aromatiques dihalogénés dans le noyau. La réaction fournit en même temps le thiophénol halogéné

et le disulfure correspondant. Le chlorure de benzoyle réagit sur ces composés organomagnésiens pour donner les thiobenzoates avec des rendements variant de 25 à 45 0/0.

M. Fournier a fait réagir le bromure d'isoamylmagnésium sur l'anhydride acétique dissous dans une grande quantité d'éther, et refroidi à — 23°. Il a obtenu avec un assez bon rendement la méthylisoamylcétone, dont la semicarbazone fond à 141°. Le méthyldiisoamylcarbinol qui se forme en même temps est en plus petite quantité que la cétone.

Au contraire, la réaction du chlorure d'isobutylmagnésium sur l'anhydride acétique ne donne qu'une proportion très faible de méthylisobutylcétone. M. Grignard (*Bull. Soc. chim.*, t. **25**, p. 644) n'avait également obtenu que des traces de cétone en faisant réagir l'anhydride acétique sur l'iodure de méthylmagnésium.

L'auteur continue ses recherches sur ce sujet.

M. Debourdeaux a envoyé une note *sur le dosage de l'azote.*

M. Rengade a envoyé une note *sur l'action de l'anhydride carbonique sur les métaux ammoniums.*

M. Bodroux dépose une note *sur une méthode générale de synthèse des aldéhydes.*

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 84. — Méthode de préparation des aldéhydes et de dégradation méthodique des acides; par M. E. E. BLAISE.

Étant donné un acide alcool et à fonction alcoolique secondaire, on sait déjà qu'il peut se décomposer dans des conditions variables pour donner une aldéhyde et de l'acide formique, ou les produits de destruction de ce dernier, c'est-à-dire, de l'oxyde de carbone et de l'eau. Pour provoquer ce dédoublement des acides alcools, on a généralement eu recours à des agents de déshydratation tels que l'acide chlorhydrique fumant ou l'acide sulfurique. La réaction, dans le premier cas ne se produit qu'en tube scellé et à 130°, et, dans le second cas, elle n'a lieu également qu'à chaud avec carbo-

nisation partielle de l'acide alcool. Pelouze a observé la formation d'aldéhyde ordinaire dans l'action de l'acide sulfurique à 130°, sur l'acide lactique (*Lieb. Ann.*, t. **53**, p. **121**); Ley et Popoff ont constaté qu'en chauffant l'acide oxyisovalérique avec de l'acide chlorhydrique fumant à 100°, ou avec de l'acide sulfurique à 130°, il se formait de l'aldéhyde isobutylique (*Ann.*, t. **174**, p. 64).

Glucksmann, traitant l'acide α-oxyisobutylacétique par l'acide sulfurique à 90 0/0 à 50°, remarqua la formation d'un corps bouillant vers 90-92° et qui devait être évidemment de l'aldéhyde isovalérique (*M.*, t. **10**, p. 779; t. **12**, p. 356). Ley constata également que l'acide α-oxycaprylique, chauffé avec de l'acide chlorhydrique à 120° donne de l'œnanthol (*M.*, t. **9**, p. 143).

Pour déterminer le dédoublement aldéhydique des oxyacides, on a également fait appel à l'action des agents d'oxydation. Liebig, chauffant l'acide lactique avec de l'acide sulfurique et du bioxyde de plomb ou de manganèse obtint de l'aldéhyde ordinaire. Liebig et Baeyer constatèrent de même que l'acide α-oxysovalérique traité par le bioxyde de plomb et l'acide phosphorique donne de l'aldéhyde isobutylique (*D. ch. G.*, t. **21**, p. 2110). Plus récemment cette méthode a été utilisée avec succès pour la préparation des dialdéhydes (*D. ch. G.*, t. **31**, p. 2106).

Ce n'est que dans quelques cas restés isolés jusqu'ici que la formation des aldéhydes dans la décomposition des acides alcools au moyen de la chaleur seule a été reconnue. Liebig observa la production de la benzaldéhyde dans la distillation de l'acide mandélique (*Ann.*, t. **18**, p. 321). Erlenmeyer, distillant de l'acide lactique obtint de l'eau, du lactide, de l'aldéhyde ordinaire, de l'oxyde de carbone et de l'anhydride carbonique. Enfin, le même auteur constata que la distillation de l'acide β-phényllactique donne de l'aldéhyde phénylacétique (*Zeit.*, t. **1868**, p. **343** et *D. ch. G.*, t. **13**, p. 303).

Mais jusqu'ici il ne semble pas que la décomposition des acides alcools sous l'influence de la chaleur ait fait l'objet d'aucun travail général ayant pour but d'en déduire une méthode de préparation des aldéhydes. Je me propose de développer l'étuds de ce sujet et une note préliminaire de M. H. R. Le Sueur m'oblige à publier les résultats obtenus jusqu'ici.

Si les premiers termes des aldéhydes acycliques peuvent se préparer avec facilité par oxydation des alcools primaires correspondants, il n'en est pas moins vrai que cette méthode ne s'applique qu'à un petit nombre d'aldéhydes, les alcools utilisables comme matière première étant eux-mêmes en nombre très res-

treint. Les acides gras, au contraire, tout au moins ceux qui ont une chaîne carbonée normale, sont très répandus et forment une matière première abondante et généralement peu coûteuse. Il en résulte qu'une méthode de préparation des aldéhydes basée sur l'emploi de ces acides et d'une mise en œuvre facile rendrait des services, à condition que les rendements fussent suffisants. La transformation des acides gras en acides alcools et la décomposition de ceux-ci avec production d'aldéhydes remplissent précisément ces conditions.

Quant aux méthodes des synthèse des aldéhydes indiquées dans ces derniers temps, elles rendront évidemment de grands services pour la préparation de toutes les aldéhydes auxquelles ne correspond pas un acide alcool faiblement abordable.

Un acide gras primaire se transforme très aisément et quantitativement en l'acide α-bromé correspondant. Pour effectuer cette réaction, on peut suivre l'excellente méthode de Hell Volhard Zélinsky. Toutefois, pour les acides qui n'ont pas un poids moléculaire trop élevé et qui réagissent facilement sur le trichlorure de phosphore, on pourra utiliser plus commodément la modification qui a été précisément décrite par M. Marcilly et moi (*Bull. Soc. chim.*, t. 31, p. 318).

Quant à la transformation de l'acide bromé en l'acide alcool correspondant, on la réalise sans difficulté et avec des rendements satisfaisants en chauffant l'acide bromé avec un léger excès de potasse en solution aqueuse à 25 0/0 et à l'ébullition. On constate en général, au début de la réaction la production d'une mousse abondante qui diminue peu à peu et qui disparaît lorsque la transformation est totale. Il suffit alors de précipiter l'acide alcool par addition d'un acide minéral et de le purifier par cristallisation. Le chloroforme est généralement un dissolvant qui convient bien. Les acides acools y sont facilement solubles à chaud et se séparent presque intégralement par refroidissement de la solution dans la glace.

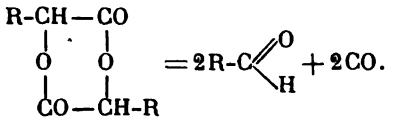
L'action finale de la chaleur sur les acides alcools α peut s'exprimer par l'équation

$$R\text{-}CHOH\text{-}CO^2H = R\text{-}CHO + CO + H^2O.$$

il en résultte qu'un acide en C^n fournit une aldéhyde en C^{n-1}. Mais cette équation ne rend pas compte du mécanisme de la réaction. En effet, lorsqu'on soumet un oxyacide à l'action de la chaleur le premier phénomène qu'on constate est un dégagement de vapeur d'eau. Si on recueille l'eau, on observe que son poids est

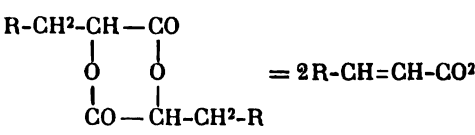
précisément celui qui correspond à la transformation totale de l'acide alcool en le lactide correspondant. A ce moment, il ne s'est encore produit aucun dégagement gazeux, et par conséquent, le dédoublement de l'acide alcool en aldéhyde et acide formique par action de la chaleur seule doit être rejeté, la première phase de la réaction consistant dans la formation d'un lactide. Ce lactide semble d'ailleurs constituer un mélange complexe de lactide simple et de polylactides. On peut, le plus souvent isoler un lactide cristallisé en soumettant à la distillation dans le vide, la masse huileuse provenant de la déshydratation.

La seconde phase de la réaction résulte de l'action de la chaleur sur le lactide d'abord formé et elle s'effectue suivant le schéma suivant, avec dégagement d'oxyde de carbone.



Il faut d'ailleurs remarquer que le gaz dégagé, constitué principalement par de l'oxyde de carbone renferme toujours de petites quantités d'anhydride carbonique.

Ce dédoublement est celui qui se produit principalement, mais ce n'est pas le seul. On observe toujours, en effet, la production d'une petite quantité d'un acide non saturé résultant probablement de la réaction suivante :



On pourrait cependant admettre que cet acide non saturé résulte simplement de la déshydratation directe de l'acide alcool.

Enfin, on constate également que le produit de la décomposition renferme toujours une petite quantité de lactide qui a distillé sans se décomposer et qui a aussi été entraîné par la vapeur d'eau qui se dégage au début de la décomposition.

Pratiquement l'opération est conduite de la manière suivante. L'acide est introduit dans un ballon à tubulure latérale de volume tel qu'il soit plein à moitié, au maximum, l'acide étant fondu. La décomposition peut être faite sans inconvénient sur des poids de matière quelconques, mais il est en général plus commode de ne pas dépasser 100 à 150 gr. On chauffe d'abord doucement, à la

main, de façon à déterminer la fusion de l'acide, puis on chauffe ensuite à feu nu, sans interposition de toile métallique, sur une petite flamme. L'eau formée dans la réaction se dégage peu à peu et se condense dans un simple tube de verre assez large adapté à la tubulure du ballon. Le chauffage doit être réglé de telle sorte que la vapeur d'eau soit intégralement condensée et ne se dégage pas à l'extrémité de l'appareil. La vapeur d'eau entraîne généralement une petite quantité d'acide et de lactide qui cristallisent dans le tube condensateur. Afin d'éviter un entraînement notable, la déshydratation doit être conduite très lentement au début. Lorsque tout dégagement de vapeur a cessé, on élève progressivement la température et lorsque celle-ci atteint environ 250° la décomposition pyrogénée commence, avec dégagement d'oxyde de carbone. Le chauffage doit être réglé de telle sorte qu'il distille environ une goutte toutes les deux à trois secondes. La décomposition se produit d'ailleurs avec une régularité remarquable et, même vers la fin de l'opération, le liquide contenu dans le ballon est à peine coloré en jaune clair, si l'acide d'où l'on est parti était pur. Ce dernier point a une certaine importance, et l'acide alcool ne doit pas renfermer d'acide bromé, sans quoi il se produit toujours de l'acide bromhydrique et même des traces de brome qui interviennent toujours pour déterminer la polymérisation partielle et même parfois totale de l'aldéhyde. Les aldéhydes à poids moléculaire élevé possèdent en effet une remarquable tendance à la polymérisation. La décomposition étant terminée, il ne reste dans l'appareil distillatoire qu'une quantité insignifiante de produit. Ce petit résidu cristallise fréquemment, il est constitué par un produit neutre qui est un lactide ou un polylactide.

Le produit distillé renferme l'aldéhyde accompagnée d'une petite quantité de produits neutres et acides. En général, il n'est pas recommandable de séparer ces produits en reprenant le mélange par un bicarbonate alcalin, car les sels qui se forment déterminent une émulsion extrêmement stable qui gêne considérablement la séparation des produits neutres. Le moyen de séparation le plus simple et aussi le plus efficace consiste dans une distillation fractionnée du mélange, après dessiccation, cette dernière étant effectuée en solution éthérée et au moyen du sulfate de soude anhydre. Un seul fractionnement dans le vide, ou à la pression ordinaire, suivant les cas, donne une aldéhyde tout à fait pure et bouillant presque à point constant. Il est recommandable de distiller dans le vide dès que le point d'ébullition de l'aldéhyde est supérieur à 120°, faute de quoi la distillation détermine toujours

une condensation partielle de l'aldéhyde avec élimination d'eau. C'est ainsi que l'œnanthol s'altère très notablement par distillation à la pression atmosphérique.

Le rendement en aldéhyde pure est en général compris entre 50 et 60 0/0 du rendement théorique.

La méthode de préparation des aldéhydes que je viens d'indiquer a été appliquée à des aldéhydes à poids moléculaires très différents. Elle donne dans tous les cas les mêmes résultats et semble par conséquent très générale. Pour les aldéhydes à poids moléculaire très élevé, il y aurait peut-être intérêt à effectuer la décomposition sous une pression légèrement réduite afin d'éviter la formation de produits de condensation de l'aldéhyde.

Il faut remarquer, d'autre part, que le point d'ébullition de l'aldéhyde à laquelle on arrive est d'autant meilleur que l'acide gras et l'oxyacide d'où l'on est parti sont plus purs. Il faudra donc toujours avoir grand soin de purifier convenablement les acides gras à poids moléculaire élevé, qui sont rarement purs. Si l'on n'observe pas cette précaution indispensable, l'aldéhyde obtenue bout mal, la différence des points d'ébullition dans le cas des aldéhydes à poids moléculaire élevé étant un critérium beaucoup plus sensible que la différence des points de fusion des acides gras.

On peut remarquer que la méthode de préparation des aldéhydes par décomposition des acides alcools sous l'influence de la chaleur, d'une mise en œuvre plus facile et d'un rendement supérieur à celle de Piria ne fait pas double emploi avec cette dernière. En effet, la méthode de Piria fournit des aldéhydes renfermant le même nombre d'atomes de carbone que l'acide générateur. Or, on sait que les acides gras les plus répandus à l'état naturel, sont ceux qui renferment un nombre pair d'atomes de carbone. La méthode de Piria conduit donc aux aldéhydes à nombre pair d'atomes de carbone. Mais les mêmes acides, transformés en acides alcools donnent, par décomposition de ces derniers, les aldéhydes à nombre impair d'atomes de carbone, de telle sorte que les deux méthodes se complètent et que, partant d'un acide C^n on peut obtenir soit l'aldéhyde en C^n, soit l'aldéhyde en C^{n-1}.

Enfin, la formation des aldéhydes par décomposition des acides alcools est encore intéressante à un autre point de vue. Elle constitue en effet une méthode de dégradation méthodique des acides.

Les méthodes de dégradation méthodique des acides actuellement connues sont peu nombreuses et d'une mise en œuvre assez difficile. Je ne citerai que pour mémoire le procédé qui consiste à

faire réagir l'iode sur les sels d'argent des acides gras (Simonini, *M.*, t. **13**, p. 320; t. **14**, p. 81). Le procédé d'Hofmann basé sur l'action des hypobromites sur les amides, et la diazotation des amines obtenues donne des rendements très faibles et ne présente pas de grandes garanties de sécurité, étant donné la possibilité de transpositions moléculaires au cours de la diazotation. La méthode de A. W. Crossley et H. R. Le Sueur (*Chem. Soc.*, t. **75**, p. 161) consistant à bromer l'acide, puis à le transformer en acide non saturé et à oxyder ce dernier est assurément beaucoup meilleure, mais n'est peut-être pas tout à fait générale. La seule méthode qui ait jusqu'ici reçu la sanction de l'expérience est celle de Krafft (*D. ch. G.*, t. **12**, p. 1671) qui consiste comme on sait à transformer l'acide en la cétone méthylée correspondante, puis à oxyder cette dernière. La tranformation en cétone méthylée et l'isolement de cette dernière sont évidemment les points faibles de la méthode.

La formation des aldéhydes en aldéhydes en C^{n-1} s'effectuant avec des rendements satisfaisants, on voit que, par oxydation de ces dernières, on obtiendra aisément les acides renfermant un atome de carbone de moins que l'acide générateur. Il est probable que ce procédé, d'une mise en œuvre facile et qui permet d'isoler les produits intermédiaires à l'état de pureté parfaite pourra rendre des services en tant que méthode de dégradation méthodique.

D'après les résultats précédents, il semble qu'en soumettant les oxyacides α, à fonction alcool tertiaire, à l'action de la chaleur, on doive obtenir des cétones. En fait, il ne semble pas en être ainsi. Un essai préliminaire, effectué sur l'acide dipropoxalique ne m'a pas donné de cétone. La première phase de la réaction se passe comme dans le cas où la fonction alcoolique est secondaire, c'est-à-dire qu'il y a élimination d'eau, mais la déshydratation semble donner simplement naissance à l'acide non saturé correspondant.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les résultats généraux indiqués ci-dessus sont basés sur l'étude des acides oxy-caproïque, oxypélargonique, oxylaurique, oxymyristique et oxypalmitique.

L'acide α-oxycaproïque a été déjà obtenu par Jelisafow et Ley (*M.*, t. **12**, p. 367; t. **9**, p. 139). Il a été préparé par action de la potasse aqueuse sur l'acide α-bromocaproïque, et purifié par cristallisation dans le chloroforme. 120 gr. d'acide ont été distillés dans les conditions indiquées précédemment. La quantité d'eau qu'on recueille est de 15 gr., soit 92 0/0 de la quantité qui cor-

respond à la transformation de l'acide en lactide. Le poids des produits qui distillent ensuite est de 67 gr., tandis qu'il reste dans l'appareil distillatoire un résidu pesant environ 2 gr. Le mélange renfermant l'aldéhyde a été dissous dans deux fois son volume d'éther exempt d'alcool et la solution a été séchée sur le sulfate de sodium anhydre. Par évaporation de l'éther, il resta un résidu qui fut soumis à la distillation fractionnée, à la pression atmosphérique. L'aldéhyde, à cette première distillation, passe entre 95 et 105°; une seconde rectification la donne tout à fait pure, bouillant à 101-102°. Le poids d'aldéhyde pure obtenue est de 40 gr., soit un rendement de 54 0/0.

Quant au résidu laissé par le premier fractionnement, il fut distillé dans le vide sous 27 mm. Il passe d'abord une petite quantité d'aldéhyde, puis on recueille, entre 110 et 135°, un liquide jaune fortement acide, tandis qu'il reste une quantité notable d'une huile neutre, bouillant entre 215 et 300° à la pression atmosphérique.

La fraction 110-135° purifiée par reprise au moyen du bicarbonate de potasse pour éliminer tous les produits neutres, a été distillée de nouveau dans le vide. Elle a donné un liquide bouillant à 106-110° sous 17 mm. et un résidu qui cristallise par dissolution dans l'éther de pétrole et refroidissement dans le chlorure de méthyle. Cet acide solide fond à 33°, il est identique à l'acide α-β-hexénique. L'acide liquide, qui bout à 106-110°, traité par l'acide sulfurique étendu de son volume d'eau, à l'ébullition donne une petite quantité d'un liquide neutre, à odeur lactonique et, par suite, constitue probablement l'acide β-γ-hexénique.

Enfin, la fraction 215-300°, qui pèse environ 10 gr., est contituée par des produits neutres résultant de la condensation de l'aldéhyde sous l'influence de la chaleur. Elle renferme, en outre, une petite quantité de lactide que l'on peut isoler comme résidu par une nouvelle distillation dans le vide. Ce lactide est solide et fond à 65°.

Le lactide de l'acide oxycaproïque est indiqué comme liquide. En réalité, c'est un corps solide qu'on peut obtenir de la façon suivante. L'acide oxycaproïque est chauffé dans un ballon à tubulure latérale dans les mêmes conditions que pour la préparation de l'aldéhyde, mais on arrête le chauffage dès que les premières gouttes d'aldéhyde commencent à distiller. Le produit ainsi obtenu constitue un liquide très épais qui ne cristallise pas spontanément. C'est vraisemblablement un mélange très complexe renfermant à côté du lactide proprement dit des polylactides. Ce mélange, dis-

tillé rapidement dans le vide, donne un liquide bouillant vers 175° et qui se prend assez rapidement en une masse cristalline. On arrête la distillation dès que la thermomètre s'élève notablement et on purifie le lactide par dissolution dans l'éther de pétrole. La solution, refroidie dans la glace, abandonne le lactide sous forme de fines aiguilles blanches qui fondent à 65°. Ce lactide semble peu stable et se liquéfie au bout de quelques mois.

Le pentanal normal est un liquide mobile à odeur très pénétrante, qui bout à 101-102° à la pression atmosphérique.

L'oxime se forme très facilement par simple agitation avec une solution aqueuse de chlorhydrate d'hydroxylamine et de carbonate de potassium; on la purifie par cristallisation dans l'éther de pétrole d'où elle se dépose en grandes lames fusibles à 52°. Le pentanal donne, mais avec un rendement assez faible, un acide naphtocinchoninique qu'on peut purifier par dissolution dans l'acide formique et précipitation par l'alcool. Cet acide naphtocinchoninique fond en se décomposant à 255-260° lorsqu'on le projette sur un bain de mercure chauffé à cette température.

Acide oxypélargonique et octanal. — L'acide α-oxypélargonique n'était pas encore connu. Je l'ai préparé par la méthode générale. La bromuration de l'acide pélargonique s'effectue sans difficulté et donne un acide bromé qui est liquide. Son éther éthylique, obtenu en chauffant l'acide avec de l'alcool absolu renfermant 15 0/0 d'acide sulfurique, bout à 138-140° sous 25 mm. L'acide bromé a été chauffé à l'ébullition avec de la potasse aqueuse à 25 0/0 employée en excès. Après une heure de chauffage, la masse fut versée dans un excès d'acide chlorhydrique étendu et l'acide précipité fut enlevé par épuisement à l'éther. La solution éthérée, lavée à l'acide chlorhydrique étendu, puis à l'eau et séchée, donna, par évaporation du dissolvant, un résidu qui fut additionné de deux fois son poids de chloroforme. Par refroidissement de la solution chloroformique dans un mélange de glace et de sel, l'oxyacide se dépose en lamelles micacées. On peut encore le purifier complètement par recristallisation dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole.

L'acide α-oxypélargonique fond à 70°. Son éther éthylique s'obtient facilement par éthérification sulfurique, il est solide et cristallise par refroidissement de sa solution dans l'éther de pétrole léger. Il forme de fines aiguilles fusibles à 23-24°. Chauffé à 150° avec son poids d'aniline, l'acide oxypélargonique donne un anilide qu'on isole facilement en reprenant la masse par l'acide chlorhy-

drique étendu puis par le bicarbonate de potassium. Cet anilide, dissous dans l'éther, est précipité de cette solution par addition d'éther de pétrole sous forme d'aiguilles cotonneuses qui fondent à 69-70°. L'acide α-acétoxypélargonique s'obtient facilement par action du chlorure d'acétyle sur l'oxyacide, cet acide est liquide et bout avec légère décomposition à 171-174° sous 10 mm.

300 gr. d'acide pélargonique ont donné 275 gr. d'acide oxypélargonique pur, ce qui représente un rendement de 83 0/0.

La décomposition de l'acide oxypélargonique par la chaleur a été conduite comme précédemment. Le dégagement d'oxyde de carbone commence quand la température du liquide atteint environ 260°. La séparation de l'aldéhyde s'effectue par distillation dans le vide et une seule rectification suffit pour obtenir l'octanal pur. Cette aldéhyde est toujours accompagnée, comme dans le cas de l'acide oxycaproïque par une petite quantité de produits neutres et acides. Parmi les produits acides on peut séparer un acide bouillant à 139-142° sous 17 mm. Cet acide se solidifie dans un mélange de glace et de sel, il fixe le brome et constitue probablement l'acide αβ-nonylénique. Dans les produits neutres, on trouve le lactide oxypélargonique. Ce lactide peut s'obtenir par action ménagée de la chaleur sur l'oxyacide puis distillation dans le vide. Celle-ci est même souvent inutile, car après élimination de l'eau, on obtient un résidu qui cristallise en général spontanément. Le lactide est purifié facilement par recristallisation dans l'éther de pétrole. Il fond à 77°. Comme le lactide oxycaproïque, il se liquéfie au bout de quelques mois.

Le rendement en aldéhyde atteint 57 0/0 du rendement théorique. L'octanal constitue un liquide à odeur forte, non désagréable, bouillant à 81° sous 32 mm. Son oxime et sa semicarbazone se forment très facilement. La première cristallise dans l'alcool méthylique étendu en grandes lames fusibles à 58-59°, et la seconde donne, dans le même dissolvant, des cristaux fusibles à 101°. L'acétal diéthylique, préparé par la méthode de Fischer bout à 221-223°.

Acide oxylaurique et undécanal. — J'ai indiqué récemment, en collaboration avec M. Guérin, la préparation de l'acide oxylaurique (*Bull. Soc. chim.*, t. 29, p. 1124 et 1202). Dans le même travail nous avons indiqué que l'undécanal peut être obtenu, non sans difficulté, par action de l'acide sulfurique étendu et du bioxyde de plomb sur cet acide. L'undécanal se prépare au contraire très aisément par action de la chaleur sur l'acide oxylaurique. Mais il

est à remarquer que dans ce cas comme dans celui de toutes les aldéhydes à poids moléculaire plus élevé, l'aldéhyde dépose au bout de quelques heures des flocons blancs du trimère que nous avons décrit précédemment. Ce trimère ne se dépolymérise que partiellement par distillation à la pression atmosphérique et en outre cette distillation détermine toujours la formation de produits de condensation.

Acide α-oxymyristique et tridécanal. — L'acide α-oxymyristique a été déjà préparé par Hell et Twerdomédow (*D. ch G.*, t. **22**, p. 1746). Nous l'avons obtenu par la même méthode. Il cristallise dans le chloroforme en lamelles blanches et brillantes. Sa décomposition par la chaleur se produit normalement et fournit le tridécanal. Cette aldéhyde est liquide au moment de sa distillation et bout à 152° sous 24 mm. Mais elle ne tarde pas à se solidifier. Je n'ai pas encore recherché si cette solidification tient à la formation d'un polymère ou si au contraire l'aldéhyde est réellement solide.

Enfin, l'acide oxypalmitique donne, par distillation, le pentadécanal qui bout à 185° sous 25 mm. Comme la précédente, cette aldéhyde se solidifie rapidement, et la même question se pose à ce sujet.

(Institut chimique de Nancy.)

N° 85. — Sur la condensation des éthers acétyléniques avec les alcools. Synthèse d'éthers β-acétaliques ; par M. Charles MOUREU.

Les acides acétyléniques, ainsi qu'il résulte de recherches récentes que j'ai effectuées en commun avec M. Delange (1), s'hydratent, sous l'influence de la potasse alcoolique à l'ébullition, en donnant les acides β-cétoniques :

$$\underbrace{R\text{-}C{\equiv}C\text{-}CO^2H}_{\text{Acide acétylénique.}} + H^2O = \underbrace{R\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}CO^2H}_{\text{Acide β-cétonique.}}.$$

L'action à chaud de la potasse aqueuse concentrée, au contraire, les dédouble avec formation d'acétone correspondante :

$$\underbrace{R\text{-}C{\equiv}C\text{-}CO^2H}_{\text{Acide acétylénique.}} + 2KOH = \underbrace{R\text{-}CO\text{-}CH^3}_{\text{Acétone.}} + CO^3K^2.$$

Il restait à connaître le mode d'action des alcools sodés, en

(1) *Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. **29**.

l'absence d'eau, sur les mêmes acides. J'ai étudié à ce point de vue une série d'éthers acétyléniques.

Quand on mélange un éther acétylénique avec la solution d'un alcool sodé dans l'alcool correspondant R'OH, une vive réaction se déclare presque aussitôt : la liqueur s'échauffe en se colorant très légèrement, et arrive parfois à bouillir spontanément. Deux produits prennent ainsi naissance simultanément : l'éther β-acétalique $R\text{-}C(OR')^2\text{-}CH^2\text{-}CO^2R'$, d'une part, et l'éther éthylénique β-oxyalcoylé $R\text{-}C(OR')=CH\text{-}CO^2R'$, de l'autre. L'un et l'autre se forment par ouverture de la liaison acétylénique sous l'influence de l'alcool sodé; le premier résulte de la fixation de 2 molécules, et le second de la fixation de 1 mol. d'alcool. Aucune trace d'éther acétylénique n'échappe à l'action du réactif.

En opérant dans des conditions spéciales de température et de concentration, j'ai pu, dans deux cas, produire exclusivement, avec d'excellents rendements, l'éther β-acétalique $R\text{-}C(OR')\text{-}CH^2\text{-}CO^2R'$.

Ces composés, qu'il m'a été ainsi possible d'étudier en détail, donnent, sous l'action de la chaleur, une réaction caractéristique d'une grande netteté : ils se dédoublent quantitativement, au voisinage de 175°, en alcool et éther éthylénique β-oxyalcoylé (énolique) :

$$\underbrace{R\text{-}C(OR')^2\text{-}CH^2\text{-}CO^2R'}_{\text{Éther β-acétalique.}} = \underbrace{R\text{-}C(OR')=CH\text{-}CO^2R'}_{\text{Éther éthylénique β-oxyalcoylé.}} + R'OH.$$

Les mêmes éthers β-acétaliques, entre autres propriétés particulières, possèdent la faculté de donner rapidement une coloration rouge quand on les traite par le chlorure ferrique en solution alcoolique. Ce fait s'explique par l'action hydrolysante du sel ferrique, lequel transforme la fonction acétal [-C(OR')] en fonction acétone (-CO-), avec mise en liberté d'alcool, et convertit ainsi l'éther β-acétalique $R\text{-}C(OR')\text{-}CH^2\text{-}CO^2R'$ en éther β-cétonique $R\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}CO^2R'$.

Ajoutons enfin que les acides β-acétaliques résultant de la saponification de ces éthers sont très instables, et se dédoublent, rapidement à chaud et lentement à la température ambiante, avec perte d'anhydride carbonique.

Nous parlerons d'abord des éthers β-acétaliques qui ont été préparés à l'état pur. Nous examinerons ensuite quelques cas où ils ont été obtenus mélangés avec les éthers éthyléniques β-oxyalcoylés.

Tous nos éthers acétyléniques, il n'est pas sans intérêt de le

remarquer avant d'aller plus loin, étaient rigoureusement purs : ils provenaient de l'éthérification de l'acide, lequel résultait lui-même de la fixation de l'anhydride carbonique sur le dérivé sodé du carbure acétylénique correspondant.

I. — *Condensation du phénylpropiolate de méthyle* C^6H^5-C≡C-CO^2CH^3 *avec l'alcool méthylique. Diméthylacétal du benzoylacétate de méthyle* C^6H^5-C$(OCH^3)^2$-CH^2-CO^2CH^3.

Le phénylpropiolate de méthyle pur distille à 132-133° sous 16 mm. Il n'était connu jusqu'ici qu'à l'état liquide. S'il est bien pur, il se prend rapidement en masse cristalline par une légère réfrigération; son point de fusion est situé à 24-26°. Il a une action très caustique sur la peau.

On ajoute, peu à peu et avec précaution, 32 gr. (2/10 de mol.) de phénylpropiolate de méthyle à une solution préparée avec 4gr,6 (2/10 d'atome) de sodium et 100 gr. d'alcool méthylique absolu. Après avoir chauffé le mélange dans un appareil à reflux pendant 15 heures, on l'introduit dans des tubes scellés, que l'on maintient ensuite vers 125° pendant 4 heures. La liqueur ainsi obtenue, limpide et à peine colorée, est versée par petites portions dans un excès d'eau glacée, et le tout est immédiatement agité avec de l'éther. On décante la couche éthérée, et, après l'avoir lavée à l'eau et séchée très soigneusement sur le sulfate de soude anhydre, on évapore l'éther et on distille le résidu dans le vide. La majeure partie passe à 139-140° (corr.) sous 12 mm., et à 146-147° (corr.) sous 16 mm.; c'est une huile incolore, fortement réfringente, et possédant une odeur agréablement aromatique; $D_0^{21} = 1,112$; $n_D = 1,5004$ à 21°.

L'étude de ce produit montre qu'il constitue le diméthylacétal du benzoylacétate de méthyle C^6H^5-C$(OCH^3)^2$-CH^2-CO^2CH^3, résultant de la saturation de la liaison acétylénique du phénylpropiolate de méthyle par 2 mol. d'alcool méthylique.

a) Analyse: subst. 0gr,3250 et 0gr,2404 — soit en centièmes, trouvé : H, 7.06 et 7.19; C, 63.98 et 64.09 — calculé : H, 7.14; C, 64.28.

b) Cryoscopie : benzène, 24.84; subst. 1gr,8607; abaissement 1°,75 — trouvé, M = 210; calculé, M = 224.

c) Réfraction moléculaire : trouvé, 59.23; calculé pour la formule C^6H^5-C$(OCH^3)^2$-CH^2-CO^2CH^3, 59.28.

d) Si l'on traite le produit, en solution alcoolique, par quelques gouttes de solution étendue de chlorure ferrique, la liqueur obtenue,

d'abord à peine jaunâtre, rougit progressivement jusqu'au rouge vif, teinte qu'on observe généralement au bout d'une heure, grâce à la transformation de l'éther β-acétalique C^6H^5-$C(OCH^3)^2$-CH^2-CO^2CH^3, par hydrolyse, en éther β-cétonique C^6H^5-CO-CH^2-CO^2CH^3, lequel se colore en rouge au contact du chlorure ferrique.

e) Hydrolyse par l'acide sulfurique dilué. — On chauffe à reflux, pendant 2 heures, 5 gr. d'éther acétalique avec 50 gr. d'eau et 2 gr. d'acide sulfurique. Le produit de la réaction est extrait à l'éther, et, après lavage et dessiccation, soumis à la distillation. On recueille 2gr,70 de produit entre 80 et 110° sous 13 mm., et 0gr,80 à 110-131° sous la même pression. La portion 80-110°, redistillée à la pression atmosphérique, passe presque tout entière à 199-201° (corr.); le liquide 199-201° possède l'odeur très nette de l'acétophénone, se congèle dans la glace et fond ensuite par échauffement spontané entre +16 et +20°; ce sont là les caractères mêmes de l'acétophénone, qui a par conséquent pris naissance dans l'hydrolyse. Quant aux portions distillant au-dessus de 110° sous 13 mm. elles colorent nettement et instantanément le chlorure ferrique, ce qui prouve qu'elles contiennent de l'éther β-cétonique C^6H^5-CO-CH^2-CO^2CH^3.

Les équations suivantes rendent compte de la formation d'acétophénone et d'éther β-cétonique :

$$\underbrace{C^6H^5\text{-}C(OCH^3)^2\text{-}CH^2\text{-}CO^2CH^3}_{\text{Éther β-acétalique.}} + 2H^2O = \underbrace{C^6H^5\text{-}CO\text{-}CH^3}_{\text{Acétophénone.}} + 3CH^3OH + CO^2$$

$$\underbrace{C^6H^5\text{-}C(OCH^3)^2\text{-}CH^2\text{-}CO^2CH^3}_{\text{Ether β-acétalique.}} + H^2O = \underbrace{C^6H^5\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}CO^2CH^3}_{\text{Ether β-cétonique.}} + 2CH^3OH$$

f) Acide C^6H^5-$C(OCH^3)^2$-CH^2-CO^2H. — 1° L'éther β-acétalique est facile à saponifier. On met en contact dans un matras, à froid, 33 gr. de produit avec une solution de 12 gr. (2 mol.) de soude caustique dans 100 cc. d'eau; on a soin d'agiter de temps en temps le mélange. La marche de la saponification est indiquée par la disparition graduelle de l'huile surnageante. Après 12 à 15 jours, à la température de 15-20°, elle est sensiblement complète, et on voit alors le mélange pris tout entier en une masse de belles aiguilles incolores, masse très compacte et à peine imprégnée d'huile. On essore ces cristaux, on les lave d'abord à l'eau glacée, jusqu'à ce que l'eau de lavage soit neutre, puis à l'alcool et à l'éther, pour les débarrasser de traces d'éther acétalique resté inattaqué, et on les sèche par simple exposition à l'air libre, à la température am-

biante (poids moyen obtenu 28 gr.). — Ces cristaux constituent le sel sodique hydraté de l'acide β-acétalique, et répondent à la formule C^6H^5-$C(OCH^3)^2$-CH^2-$CO^2Na + 5H^2O$. Si on les expose dans le vide sulfurique, ils perdent rapidement leur eau de cristallisation ; la déshydratation est complète après 5 jours (subst. 2gr,5255 ; perte 0gr,7037 ; trouvé : H^2O, 27.86 — calculé : H^2O, 27.95).

La teneur en sodium concorde très exactement avec la susdite formule. Le dosage a été fait sur le sel sec (subst. 0gr,6204 ; SO^4Na^2, 0,1889 ; trouvé : Na, 9.87 — calculé : Na, 9.91).

Le sel s'altère sous l'action de la chaleur. C'est ainsi que si on le maintient, après l'avoir préalablement desséché dans le vide sulfurique, dans une étuve chauffée à 110°, il jaunit lentement en diminuant de poids d'une façon continue.

Si on dissout quelques centigrammes de sel dans un peu d'eau, et qu'on verse dans la solution quelques gouttes de chlorure ferrique étendu, on observe un précipité blanc rosé de sel ferrique de l'acide organique. En ajoutant alors au mélange une goutte d'acide sulfurique au cinquième, on aperçoit immédiatement une belle coloration rouge violacée.

2° Pour isoler l'acide libre C^6H^5-$C(OCH^3)^2$-CH^2-CO^2H, il est indispensable de prendre quelques précautions particulières. On dissout 20 gr. de sel hydraté dans 125 cc. d'eau ; à cette solution, additionnée de glace concassée et de 60 cc. d'éther, on ajoute la quantité exactement calculée d'acide sulfurique dilué au cinquième, et on agite le tout. L'éther s'empare de l'acide organique ; la solution éthérée est décantée, lavée à l'eau glacée et séchée sur le sulfate de soude anhydre, en ayant soin de la maintenir constamment entourée de glace. On évapore finalement l'éther dans le vide à froid, par simple aspiration à la trompe avec rentrée d'air ; on obtient ainsi 12 gr. de gros cristaux blancs, formés par des prismes plus ou moins réguliers et longs de 1 à 2 cent., qui dégagent toujours une odeur aromatique ; celle-ci est d'autant plus faible que les divers traitements ont été effectués à une température plus basse. Les cristaux, après lavage à l'éther glacé et au benzène, ont perdu presque toute odeur ; ils constituent l'acide β-acétalique sensiblement pur (subst. 0gr,222 et 0gr,2672 ; trouvé : H, 7.16 et 7,04 ; C, 62.28 et 62.89 — calculé : H, 6.66 ; C, 62.86).

Quant à la liqueur alcaline mère du sel sodique, traitée avec précaution par l'acide sulfurique, en présence de glace et d'éther, elle fournit une nouvelle dose d'acide acétalique plus ou moins pur.

Si on dissout quelques centigrammes de cet acide dans un peu

d'alcool, et qu'on ajoute à la solution quelques gouttes de chlorure ferrique étendu, on aperçoit, au bout de 3 ou 4 secondes, une coloration rouge faible; la nuance s'accentue rapidement, et, après 5 minutes, on a atteint le rouge franc, grâce à la transformation par hydrolyse de l'acide β-acétalique en acide β-cétonique.

3° L'acide acétalique s'altère lentement, dès la température ambiante, en perdant de l'anhydride carbonique, et en dégageant une odeur aromatique de plus en plus forte. Après 2 mois, en été, le produit était devenu complètement liquide; la coloration qu'il donnait avec le chlorure ferrique prouve cependant qu'il contenait encore de l'acide demeuré intact. Le dédoublement s'accélère notablement si l'on élève la température; il est très rapide vers 95°. L'expérience suivante montre que le produit aromatique résultant de cette décomposition est un mélange d'acétal diméthylique de l'acétophénone C^6H^5-$C(OCH^3)^2$-CH^3 et de α-méthoxystyrolène (2-phényl 2-méthoxyéthylène) C^6H^5-$C(OCH^3)$=CH^2.

On chauffe vers 100° 20 gr. d'acide brut (tel qu'il résulte de l'évaporation dans le vide, à froid, de sa solution éthérée). Le dégagement de gaz carbonique, très abondant au début, se ralentit de plus en plus; sa fin marque le terme de la réaction, lequel est atteint au bout d'environ 2 heures. Le produit liquide obtenu est alors distillé dans le vide au bain-marie bouillant. On recueille, à 91-93° sous 20 mm., 12 gr. d'une huile incolore, très aromatique, qui passe, dans une deuxième distillation, à 93-95° sous 23 mm. L'analyse de ce dernier produit a donné des résultats intermédiaires entre la composition de l'acétal C^6H^5-$C(OCH^3)^2$-CH^3 et celle du dérivé éthylénique méthoxylé C^6H^5-$C(OCH^3)$=CH^2 (subst. 0gr,2548; soit en centièmes, trouvé : H, 8.01; C, 77.38 — calculé pour C^6H^5-$C(OCH^3)^2$-CH^3 : H, 8.43; C, 72.28 — calculé pour C^6H^5-$C(OCH^3)$=CH^2 : H, 7.46; C, 80.59). — Une deuxième expérience, effectuée sur 10 gr. d'acide acétalique provenant d'une autre opération, a donné des résultats analogues. Le produit obtenu (6 gr.) distillait à 93-94° sous 23 mm. (subst. 0gr,2878 et 0gr,2579; soit en centièmes, trouvé : H, 8.38 et 8.44; C, 76.36 et 75.80). — On est donc bien en présence d'un mélange d'acétal de l'acétophénone et de méthoxystyrolène.

Ce mélange perd une certaine proportion d'alcool méthylique par distillation sous la pression atmosphérique, aux dépens de l'acétal de l'acétophénone qu'il contient (1), et s'enrichit ainsi en

(1) L. Claisen a déjà observé une réaction analogue avec l'acétal diéthylique C^6H^5-$C(OC^2H^5)^2$-CH^3 (*D. ch. G.*, 1898, t. 31, p. 1020).

méthoxystyrolène. Il est possible d'obtenir du méthoxystyrolène sensiblement pur en traitant le mélange par le chlorure d'acétyle en présence de pyridine. On ajoute peu à peu, en refroidissant et en agitant, 3gr,50 de chlorure d'acétyle à un mélange de 9 gr. de pyridine et de 7gr,50 de produit; il se forme immédiatement un précipité blanc. Après un 1/4 d'heure de contact, on verse le tout dans 30 cc. d'eau glacée, et on épuise le mélange à l'éther; on décante la solution, et, après lavage au bicarbonate de potasse et dessication sur le sulfate de soude anhydre, on évapore l'éther, et on rectifie le résidu par distillation sous la pression atmosphérique. On recueille à 194-195° une huile fortement aromatique, dont la composition est très sensiblement celle du méthoxystyrolène. (Subst. 0gr,2434 — soit en centièmes: H, 7.55; C, 79.75). — Une deuxième expérience, où on a effectué la réaction a une température légèrement supérieure à celle de l'opération précédente, a donné des résultats presque identiques. — Le méthoxystyrolène complètement pur sera décrit dans un mémoire ultérieur.

Le produit distillant à 194-195° est rapidement hydrolysé par l'acide sulfurique dilué. Si on le chauffe à reflux avec la moitié de son poids d'acide sulfurique et 10 parties d'eau, il est totalement converti en acétophénone après 2 heures d'ébullition. L'acétone ainsi produite distillait à 200-202° (corr.) et fondait au voisinage de 19°; sa semicarbazone, fusible à 198°, a été identifiée avec un échantillon provenant d'acétophénone authentique.

Outre l'acétal $C^6H^5\text{-}C(OCH^3)^2\text{-}CH^3$ et le carbure méthoxylé $C^6H^5\text{-}C(OCH^3)=CH^2$, il se forme encore, dans l'action de la chaleur sur l'acide acétalique $C^6H^5\text{-}C(OCH^3)^2\text{-}CH^2\text{-}CO^2H$, une quantité appréciable (1/10e environ) d'acide β-méthoxycinnamique $C^6H^5\text{-}C(OCH)^3=CH\text{-}CO^2H$. Cet acide, après distillation du mélange d'acétal et de carbure éthylénique méthoxylé, demeure comme résidu, sous la forme d'une masse cristalline imprégnée d'huile aromatique. On le purifie par essorage sur des plaques poreuses et cristallisation ultérieure dans l'alcool méthylique, où il est peu soluble à froid. Le corps se présente au microscope en parallélogrammes plus ou moins allongés; il est à peine soluble dans l'eau et le benzène, et peu soluble dans l'éther, l'alcool et l'alcool méthylique. Il se décompose lentement à partir de 160° et presque instantanément vers 190°, en anhydride carbonique et méthoxystyrolène $C^6H^5\text{-}C(OCH^3)=CH^2$ (Subst. 0gr,2125 — soit en centièmes, trouvé: H, 6.08; C, 67.11 — calculé pour $C^6H^5\text{-}C(OCH^3)\text{-}CH.CO^2H$, H, 5.62; C, 67.42).

Les équations suivantes rendent compte de la formation simul-

tanée d'acétal, de méthoxystyrolène et d'acide méthoxycinnamique, dans l'action de la chaleur sur l'acide acétalique :

$$\underbrace{C^6H^5\text{-}C(OCH^3)^2\text{-}CH^2\text{-}CO^2H}_{\text{Acide acétalique.}} = CO^2 + \underbrace{C^6H^5\text{-}C(OCH^3)^2\text{-}CH^3}_{\text{Acétal.}},$$

$$\underbrace{C^6H^5\text{-}C(OCH^3)^2\text{-}CH^2\text{-}CO^2H}_{\text{Acide acétalique.}} = CO^2 + CH^3OH + \underbrace{C^6H^5\text{-}C(OCH^3)=CH^2}_{\text{Méthoxystyrolène.}},$$

$$\underbrace{C^6H^5\text{-}C(OCH^3)^2\text{-}CH^2\text{-}CO^2H}_{\text{Acide acétalique.}} = CH^3OH + \underbrace{C^6H^5\text{-}C(OCH^3)=CH\text{-}CO^2H}_{\text{Acide méthoxycinnamique.}}.$$

Il est vraisemblable qu'au-dessous d'une certaine température, l'acétal seul prendrait naissance. Je n'ai pas pu, faute d'une quantité suffisante de matière, préciser ce point particulier.

Remarque. — La liqueur alcaline hydrométhylalcoolique qu'on sépare par décantation après avoir versé dans l'eau glacée le produit brut de l'action du méthylate de sodium sur le phénylpropiolate de méthyle, renferme un produit acide, qu'on peut isoler en acidulant la solution par l'acide sulfurique et l'épuisant ensuite à l'éther. En évaporant l'éther, on obtient un résidu huileux, qui se prend peu à peu en une masse cristalline très peu colorée. Il contient de l'acide phénylpropiolique $C^6H^5\text{-}C\equiv C\text{-}CO^2H$ resté intact, qu'on a pu isoler et caractériser dans une opération où les conditions étaient légèrement modifiées; de l'acide benzoylacétique $C^6H^5\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}CO^2H$, qui colore immmédiatement en rouge le chlorure ferrique en solution alcoolique; de l'acide β-acétalique $C^6H^5\text{-}C(OC^2H^5)^2\text{-}CH^2\text{-}CO^2C^2H^5$, dont l'existence est établie par le dégagement de gaz carbonique que fournit le mélange acide, lentement dès la température ordinaire et rapidement au bain-marie; et sans doute aussi de l'acide monométhoxylé $C^6H^5\text{-}C(OCH^3)=CH\text{-}CO^2H$.

II. — *Condensation du phénylpropiolate d'éthyle* $C^6H^5\text{-}C\equiv C\text{-}CO^2C^2H^5$ *avec l'alcool éthylique. Diéthylacétal du benzoylacétate d'éthyle* $C^6H^5\text{-}C(OC^2H^5)^2\text{-}CH^2\text{-}CO^2C^2H^5$.

Le phénylpropiolate d'éthyle a déjà été décrit par plusieurs auteurs, notamment par M. Bœyer et par M. Nef. Ce dernier l'a préparé en traitant le phénylacétylène sodé $C^6H^5\text{-}C\equiv CNa$ par le chloroformiate d'éthyle $Cl\text{-}CO^2C^2H^5$ (1).

La saturation de la liaison acétylénique par l'alcool éthylique se

(1) *Lieb. Ann.*, 1899.

fait plus difficilement que par l'alcool méthylique. Aussi a-t-il été nécessaire de forcer la proportion d'éthylate alcalin et d'augmenter la durée de chauffe.

A une solution froide d'éthylate alcalin, préparée avec $9^{gr},2$ (4/10e d'atome) de sodium et 175 gr. d'alcool absolu, on ajoute peu à peu $34^{gr},8$ (2/10e de mol.) de phénylpropiolate d'éthyle. On observe aussitôt un vif dégagement de chaleur, et il se précipite un magma blanc, d'aspect gélatineux, résultant sans doute de la fixation d'alcool sodé sur le carbonyle de l'éther sel $\left(-C\lessdot^{O}_{OC^2H^5} \rightarrow -C\lessdot^{ONa}_{OC^2H^5}_{OC^2H^5}\right)$; il est nécessaire d'agiter très énergiquement le mélange pour obtenir une masse homogène. Le tout est chauffé à reflux pendant 36 heures; au bout de ce temps le magma a disparu, et le mélange, sensiblement limpide, est coloré en jaune brun. On l'introduit dans des tubes scellés, qu'on chauffe durant 6 heures à 125°. A l'ouverture des tubes, on n'observe aucune pression intérieure; on jette le contenu dans de l'eau glacée, on agite le tout avec de l'éther, qui s'empare de l'huile précipitée, on lave la solution éthérée à l'eau jusqu'à réaction neutre, on la sèche sur le sulfate de soude anhydre, on évapore l'éther, et on rectifie le résidu dans le vide. On recueille ainsi, à la troisième rectification, environ 30 gr. d'un liquide qui passe à 159-161° (corr.) sous 17 mm., et à 153-154° (corr) sous 13 mm. C'est une huile incolore, à odeur faiblement aromatique, qui a pour indice de réfraction $n_D = 1,488$ à 19°; $D^0_0 = 1,0553$; $D^{19}_0 = 1,0403$.

Ce produit, comme la suite va le prouver, constitue le diéthylacétal du benzoylacétate d'éthyle C^6H^5-$C(OC^2H^5)^2$-CH^2-$CO^2C^2H^5$.

a) *Analyse :* Subst. $0^{gr},2610$ et $0^{gr},2295$ — soit en centièmes, trouvé : H, 8.33 et 8.41 ; C, 67.66 et 67.69 — calculé, H, 8.27; C, 67.66.

b) *Cryoscopie :* Benzène $49^{gr},44$; Subst. $1^{gr},7557$; abaissement 0°72; M = 242 — calculé, M = 266.

c) *Réfraction moléculaire :* trouvé : 73.68 — calculé, 73.09.

d) Traité en solution alcoolique par quelques gouttes de chlorure ferrique très étendu, le produit donne d'abord une liqueur jaune, qui rougit peu à peu, et se trouve d'un rouge franc après une 1/2 heure, grâce à la transformation de l'éher β-acétalique C^6H^5-$C(OC^2H^5)^2$-CH^2-$CO^2C^2H^5$, par hydrolyse, en éther β-cétonique C^6H^5-CO-CH^2-$CO^2C^2H^5$.

e) *Acide* C^6H^5-$C(OC^2H^5)^2$-CH^2-CO^2H. — A l'encontre du produit diméthyl β-acétalique étudié plus haut, l'éther diéthyl β-acétalique

C^6H^5-$C(OC^2H^5)^2$-CH^2-$CO^2C^2H^5$ ne s'attaque que très lentement par la soude aqueuse, sans doute à cause de son insolubilité presque complète dans ce réactif. La saponification est, au contraire, très rapide par la potasse alcoolique.

On chauffe à reflux $13^{gr},3$ d'éther acétalique avec $4^{gr},3$ de potasse fondue et 50 cc. d'alcool à 95°. Après 6 heures d'ébullition, la liqueur ne précipitant plus par addition d'eau, la saponification est complète. On élimine la majeure partie de l'alcool par évaporation à froid dans le vide sulfurique, on reprend le résidu par l'eau, on agite le mélange à l'éther, qui enlève des traces d'une huile neutre, et la liqueur alcaline décantée, additionnée de glace et d'éther (50 cc.), est acidulée avec précaution et en agitant sans cesse par l'acide sulfurique en présence d'hélianthine; l'éther s'empare de l'acide organique mis en liberté. La solution éthérée est lavée à l'eau, séchée sur le sulfate de soude anhydre, et évaporée dans le vide à froid. Le résidu est formé de cristaux volumineux, imprégnés d'une huile fortement aromatique; après les avoir essorés, on les lave successivement à l'éther sec et au benzène.

On obtient ainsi de gros cristaux blancs, à peine odorants, qui fondent à 68° avec dégagement gazeux. Quelques cristaux, dissous dans un peu d'alcool à 95° donnent, par addition de quelques gouttes de chlorure ferrique étendu, une liqueur d'abord à peine jaunâtre, et qui commence à se foncer après quelques secondes, pour devenir très vite franchement rouge.

L'analyse concorde parfaitement avec la formule

$$C^6H^5\text{-}C(OC^2H^5)^2\text{-}CH^2\text{-}CO^2H.$$

(Subst. $0^{gr},2580$ — soit en centièmes, trouvé : H, 7.67; C, 65.52 — calculé H, 7.56; C, 65.55 (1).

Comme son homologue inférieur l'acide acétalique diméthylé, cet acide se décompose lentement dès la température ordinaire. Son instabilité semble toutefois beaucoup moindre.

Remarque. — La liqueur alcaline hydroalcoolique, qu'on sépare par décantation de l'éther β-acétalique après avoir traité par l'eau glacée le produit brut de l'action de l'éthylate alcalin sur le phénylpropiolate d'éthyle. renferme un mélange d'acides, facile à

(1) En partant de l'éther acétylacétique, M. L. Claisen a préparé, il y a quelques années, l'éther β-acétalique correspondant CH^3-$C(OC^2H^5)^2$-CH^2-$CO^2C^2H^5$, dont la saponification lui a fourni un acide sirupeux, instable, décomposable par la chaleur en anhydride carbonique et acétal diéthylique de l'acétone ordinaire CH^3-$C(OC^2H^5)^2$-CH^3 (*D. ch. G.*, t. 20, p. 1006).

mettre en liberté au moyen de l'acide sulfurique et à extraire ensuite à l'aide de l'éther. Ce mélange (poids moyen 6 gr.) demeure, même à la longue, presque entièrement huileux; sa composition doit être analogue à celle du mélange correspondant qui provient de l'opération avec les produits méthyliques, et il doit contenir de l'acide phénylpropiolique, de l'acide monoéthoxylé

$$C^6H^5-C(OC^2H^5)=CH-CO^2H,$$

de l'acide benzoylacétique (coloration rouge par le chlorure ferrique) et de l'acide β-acétalique $C^6H^5-C(OC^2H^5)^2-CH^2-CO^2H$ (dégagement gazeux). — Dans une opération on a pu recueillir, par essorage sur plaques poreuses et cristallisation ultérieure dans un mélange d'éther de pétrole (4 vol.) et de benzène (1 vol.), des cristaux blancs, fusibles à 89-91°, qui donnaient par le chlorure ferrique en solution alcoolique une coloration rouge faible. Vu la trop petite quantité de produit obtenue, il n'a pas été possible d'en faire l'étude.

III. — *Mélanges d'éthers β-acétaliques* $R-C(OR')^2-CH^2-CO^2R'$ *et d'éthers éthyléniques β-oxyalcoylés* $R-C(OR')=CH-CO^2R'$.

Comme on vient de le voir, la fixation intégrale de deux molécules alcooliques sur la liaison acétylénique, dans les éthers phénylpropioliques, ne s'effectue qu'à une température relativement élevée, et dans des conditions spéciales de concentration des solutions d'alcools sodés. Si l'on s'écarte de ces conditions, on verra qu'il est possible de se rapprocher de plus en plus de la saturation totale, mais qu'on ne l'atteint jamais parfaitement.

J'ai étudié également, au même point de vue, quelques éthers acéthyléniques de la série grasse. Comme il arrive dans les deux cas précédents, quelle que soit la proportion de sodium employée et la concentration du réactif alcalin, on dépasse toujours la fixation de 1 mol. alcoolique, en sorte qu'on ne retrouve jamais trace d'éther acétylénique intact après la réaction; mais on ne parvient pas, avec ces composés, à obtenir des éthers β-acétaliques purs; bien plus, c'est presque toujours l'éther éthylénique β-oxyalcoylé (énolique) qui prédomine dans le mélange.

Quant à l'existence simultanée des éthers β-acétaliques et des éthers éthyléniques β-oxyalcoylés dans les produits obtenus, elle a été démontrée, sans aucun doute possible, comme la suite le montrera, par l'analyse élémentaire, qui concorde avec cette hypothèse,

et par l'étude chimique de ces mélanges, qui y révèle la présence manifeste des deux composants.

Il nous semble utile de décrire quelques cas particuliers de formation de ces mélanges. Nous commencerons par ceux qui sont les plus riches en éther β-acétalique.

A. *Condensation du phénylpropiolate de méthyle*

$$C^6H^5\text{-}C{\equiv}C\text{-}CO^2CH^3,$$

avec l'alcool méthylique. — L'attaque du phénylpropiolate de méthyle par le méthylate de sodium, très énergique si on ne la contrarie pas par réfrigération, est nulle quand on opère dans un mélange de glace et de sel : on retrouve l'éther avec toutes ses propriétés (dist. à 134° sous 14 mm.; fond à 24-26°).

Dans une opération effectuée dans la glace (durée, 18 h.), avec 50 gr. d'alcool méthylique absolu, $2^{gr},3$ (1/10e d'atome) de sodium, et 16 gr. (1/10e de mol.) d'éther acétylénique, et où la température du mélange réfrigérant n'a pas dépassé +8°, on a obtenu 15 gr. d'un produit distillant à 149-151° sous 15 mm. et qui renferme, d'après son analyse élémentaire, environ 60 0/0 d'éther acétalique $C^6H^5\text{-}C(OCH^3)^2\text{-}CH^2\text{-}CO^2CH^3$.

Une autre opération, effectuée avec 50 gr. d'alcool méthylique, $2^{gr},3$ de sodium et 16 gr. de phénylpropiolate de méthyle, et où la température maxima a été de 35° (durée totale : 1 h. 1/2), a fourni 15 gr. d'un mélange passant, après rectification, à 140-142° sous 11 mm., et renfermant environ 69 0/0 d'éther acétalique.

En opérant avec 105 gr. d'alcool méthylique, $5^{gr},10$ de sodium et 32 gr. de phénylpropiolate de méthyle (reflux 2 h.) on a isolé 29 gr. d'un produit passant à 133-134° sous 8 mm., et contenant 87 0/0 d'éther acétalique.

Enfin, en mettant en œuvre 160 gr. d'alcool méthylique, $9^{gr},2$ de sodium (4/10e d'atome) et 32 gr. de phénylpropiolate de méthyle (2/10e de mol.), et en chauffant le mélange à reflux pendant 16 heures, j'ai obtenu 33 gr. d'un produit qui, après rectification, distillait à 140-141° sous 13 mm., et qui renfermait 94 0/0 de son poids d'éther acétalique.

Si l'on traite l'un quelconque de ces mélanges, en solution alcoolique, par quelques gouttes de chlorure ferrique, il ne se produit d'abord qu'une coloration jaune faible; peu à peu la nuance rougit, et, au bout de 10 minutes, la teinte rouge est en général très nette. La coloration rouge de la liqueur tient évidemment à la présence de l'éther β-acétalique, qui s'hydrolyse en éther β-céto-

nique. On verra au contraire, dans le mémoire suivant, que l'éther éthylénique β-oxyalcoylé C^6H^5-$C(OCH^3)$=CH-CO^2CH^3 est beaucoup plus stable, et qu'il ne s'hydrolyse qu'avec une extrême lenteur.

La saponification prouve également que ces produits sont des mélanges d'éther acétalique et d'éther éthylénique. Le mieux est de l'effectuer, comme dans le cas de l'éther acétalique pur, avec de la soude en solution aqueuse, à froid. On sépare, après une douzaine de jours, le sel C^6H^5-$C(OCH^3)^2$-CH^2-$CO^2Na + 5H^2O$, d'où l'on peut facilement, comme on l'a vu plus haut, retirer l'acide β-acétalique pur. — Les eaux-mères alcalines, après agitation à l'éther (qui enlève des traces de produit ayant échappé à la saponification), et décantation ultérieure, sont acidulées avec précaution, en présence de glace, par l'acide sulfurique dilué, jusqu'à réaction acide à l'hélianthine, et on agite le tout à l'éther. A la surface de séparation de la couche éthérée et de la couche aqueuse, on observe une sorte d'émulsion blanche, qui est formée par l'acide monométhoxylé C^6H^5-$C(OCH^3)$=CH-CO^2H en suspension dans l'éther, où il est peu soluble. En filtrant cette émulsion, on isole l'acide, qu'une seule cristallisation dans l'alcool méthylique fournit à l'état pur, sous formes de parallélogrammes plus ou moins allongés (subst., $0^{gr},2524$; soit en centièmes, trouvé : H, 6.28; C, 67.00 — calculé H, 5.62; C, 67.42), — La liqueur éthérée mère acide renferme une certaine quantité d'acide β-acétalique et des traces d'acide monométhoxylé; on peut séparer les deux acides en profitant de leurs différences de solubilité dans l'éther et le benzène, véhicules où l'acide monométhoxylé est très peu soluble.

B. *Condensation du phénylpropiolate d'éthyle*

$$C^6H^5\text{-}C\equiv C\text{-}CO^2C^2H^5,$$

avec l'alcool éthylique. — Une opération faite à reflux (22 h.) avec 175 gr. d'alcool absolu, $9^{gr},2$ de sodium (4/10e d'atome) et $34^{gr},8$ de phénylpropiolate d'éthyle (2/10e de mol.), a fourni 28 gr. d'un produit qui passait, après rectification, à 163-165° sous 18 mm., et où l'analyse élémentaire révélait l'existence d'une proportion d'éther β-acétalique C^6H^5-$C(OC^2H^5)^2$-$CH^2CO^2C^2H^5$ voisine de 60 0/0. Le mélange se colorait rapidement en rouge par le chlorure ferrique en solution alcoolique.

En saponifiant le produit par la potasse alcoolique, on obtient de l'acide acétalique C^6H^5-$C(OC^2H^5)^2$-CH^2-CO^2H, et de l'acide monoéthoxylé C^6H^5-$C(OC^2H^5)$=CH-CO^2H, facile à séparer du premier grâce à sa faible solubilité dans l'éther. L'acide monoéthoxylé

a été purifié par cristallisation dans l'alcool méthylique ; il se présente en aiguilles prismatiques, qui fondent vers 160° avec dégagement gazeux et formation d'éthoxystyrolène C^6H^5-$C(OC^2H^5)$=CH^2. Ce dernier composé, sur lequel je reviendrai dans un mémoire ultérieur, a déjà été signalé par L. Claisen, qui avait préparé l'éther correspondant C^6H^5-$C(OC^2H^5)$=CH-$CO^2C^2H^5$ en traitant le benzoylacétate d'éthyle C^6H^5-CO-CH^2-$CO^2C^2H^5$ par l'éther orthoformique H-$C(OC^2H^5)^3$ en présence du chlorure d'acétyle (1).

C. *Condensation de l'amylpropiolate de méthyle* (2)

$$C^5H^{11}\text{-}C{\equiv}C\text{-}CO^2CH^3,$$

avec l'alcool méthylique. — 15gr,4 d'éther acétylénique (1/10e de mol.), 2gr,3 (1/10e d'atome) de sodium, et 50 gr. d'alcool méthylique (reflux 10 h.), ont donné 13 gr. d'un produit qui distillait, après rectifictation, à 114-115° sous 12mm,5. Le produit, qui se colorait lentement en rouge par le chlorure ferrique en solution alcoolique, renfermait, d'après son analyse élémentaire, 32 0/0 d'éther β-acétalique C^5H^{11}-$C(OCH^3)^2$-CH^2-CO^2CH^3.

Dans une autre opération, on a employé 23gr,1 d'éther acétylénique, 7 gr. de sodium (soit 2 at. de métal pour 1 mol. d'éther), et 80 gr. d'alcool méthylique, et on a chauffé d'abord 4 heures à reflux, puis en tubes scellés à 120-125° pendant 3 heures et demie. On a recueilli 14 gr. d'un produit neutre, qui, après rectification, distillait a 114-115° sous 11mm,5. L'analyse a montré que ce produit renfermait 54 0/0 de son poids d'éther acétalique.

Par saponification, on peut retirer de ces mélanges l'acide monométhoxylé C^5H^{11}-$C(OCH^3)$=CH-CO^2H fusible à 54°,5, qui sera étudié dans un mémoire ultérieur. L'acide β-acétalique n'a pas été isolé.

D. *Condensation de l'amylpropiolate d'éthyle*

$$C^5H^{11}\text{-}C{\equiv}C\text{-}CO^2C^2H^5 \text{ (3)},$$

avec l'alcool éthylique. — 16gr,8 d'éther acétylénique (1/10e de mol.), 2gr,3 de sodium (1/10e d'at.) et 35 gr. d'alcool absolu ont donné, après 8 heures d'ébullition à reflux, 15gr,50 d'un liquide qui distillait, après rectification, à 129-130° sous 13 mm. Ce produit, qui se colorait peu à peu en rouge par le chlorure ferrique

(1 *D. ch. G.*, t. 29, p. 1026.
(2) Ch. Moureu et R. Delange, *Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. 29, p 656.
(3) Ch. Moureu et R. Delange, *Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. 29, p. 656.

en solution alcoolique, contenait, d'après son analyse élémentaire, 29 0/0 d'éther β-acétalique C^5H^{11}-$C(OC^2H^5)^2$-CH^2-$CO^2C^2H^5$.

Une autre opération, où l'on a mis en œuvre 33gr,6 d'éther acétylénique (2/10e de mol.), 9gr,2 de sodium (4/10e d'atome) et 175 gr. d'alcool absolu, a fourni, après 20 heures d'ébullition à reflux, 26 gr. d'un produit neutre passant à 142° sous 20 mm. L'analyse élémentaire a montré que ce produit contenait plus de 75 0/0 de son poids d'éther β-acétalique,

Ces mélanges fournissent aisément, par saponification, l'acide monoéthoxylé C^5H^{11}-$C(OC^2H^5)$=CH-CO^2H, fusible à 74°, sur lequel je reviendrai dans un prochain mémoire. L'acide β-acétalique correspondant n'a pu être obtenu à l'état pur.

E. *Condensation de l'amylpropiolate de propyle*

$$C^5H^{11}\text{-}C{\equiv}C\text{-}CO^2C^3H^7,$$

avec l'alcool propylyque. — En mettant en œuvre 180 gr. d'alcool propylique, 36 gr,4 d'amylpropiolate de propyle (2/10e de mol.) et 9gr,2 de sodium (4/10e d'atome), et chauffant le mélange à reflux pendant 16 heures, on a obtenu 30 gr. d'un produit neutre, qui distillait, après rectification, à 159-160° sous 14 mm. Ce produit, d'après son analyse élémentaire, renfermait environ 63 0/0 de son poids d'éther acétalique C^5H^{11}-$C(OC^3H^7)^2$-CH^2-$CO^2C^3H^7$. Il se colorait lentement en rouge par le chlorure ferrique en solution alcoolique.

Dans une autre expérience, on a employé 80 gr. d'alcool propylique, 18gr,2 d'éther acétylénique (1/10e de mol.) et 4gr,6 de sodium (2/10e d'at.), et on a chauffé le mélange d'abord à reflux pendant 20 heures, puis, en tubes scellés à 160-170°, durant 4 heures. On a obtenu ainsi 13 gr. d'un liquide neutre distillant, après rectification, à 155-158° sous 13 mm., et constitué, d'après son analyse élémentaire, par de l'éther éthylénique β-oxypropylé

$$C^5H^{11}\text{-}C(OC^3H^7)=CH\text{-}CO^2C^3H^7,$$

approximativement pur. Il semble donc que le propylate alcalin agisse moins facilement à haute température qu'à la température d'ébullition du mélange. Je crois que ce n'est pas ainsi qu'on doit interpréter le résultat, et qu'il faut, au contraire, en trouver l'explication dans la décomposition de l'éther acétalique d'abord formé

$$C^5H^{11}\text{-}C(OC^3H^7)^2\text{-}CH^2\text{-}CO^2C^3H^7,$$

avec perte d'alcool propylique, à la température élevée où le mélange réagissant se trouve porté.

La saponification permet d'isoler, sans difficulté, l'acide monopropoxylé C^5H^{11}-$C(OC^3H^7)$=CH-CO^2H, lequel fond à 58° et sur lequel je reviendrai en détail dans un mémoire ultérieur. Il n'a pas été possible d'obtenir à l'état pur l'acide β-acétalique correspondant.

L'amylpropiolate de propyle qui a servi à ces expériences C^5H^{11}-C≡C-$CO^2C^3H^7$ n'avait pas encore été décrit. Il a été obtenu, par éthérification directe de l'acide amylpropiolique, sous la forme d'une huile incolore, faiblement odorante, distillant à 133-134° (corr.) sous 17mm., D_0=0,9247 (subst. 0gr,2022, soit en centièmes, trouvé : H, 10.15; C, 72,46 — calculé : H, 9.89; C, 72.52).

Ainsi que je l'ai dit au début de ce mémoire, les éthers β-acétaliques R-$C(OR^1)^2$-CH^2-CO^2R^1 sont dédoublables, au voisinage de 175°, en 1 mol. alcoolique R'OH et 1 mol. d'éther éthylénique β-oxyalcoylé R-$C(OR^1)$=CH-CO^2R^1. Il est à peine besoin de le dire, les mélanges d'éthers acétaliques et d'éthers éthyléniques β-oxyalcoylés dont il vient d'être question perdent également, quand on les porte à la même température, de l'alcool R'OH, et on obtient ainsi l'éther éthylénique β-oxyalcolé pur. La perte d'alcool est d'autant plus forte qu'ils sont plus riches en éthers acétaliques, en sorte que la proportion d'alcool R'OH éliminé est toujours concordante avec celle d'éther acétalique que l'analyse élémentaire montre exister dans le mélange.

Cette élimination d'alcool R'OH, avec obtention finale d'éther éthylénique β-oxyalcoylé pur, suffirait à prouver, à défaut d'autres arguments, que les mélanges précédemment étudiés sont réellement et exclusivement formés d'éthers β-acétaliques et d'éthers éthyléniques β-oxyalcoylés.

Quant à la proportion des deux composants dans le mélange, elle est liée, comme on a pu le voir, à diverses conditions, et dépend notamment de la nature de l'éther acétylénique et de celle de l'alcool mis en œuvre, de leurs proportions relatives, de la concentration du réactif alcoolique, de la durée de l'expérience et de la température maxima à laquelle est portée le mélange réagissant. Il y a là certainement des phénomènes d'équilibre qu'il serait intéresant d'étudier.

On peut remarquer, en thèse générale, que les liaisons acetyléniques des éthers aromatiques sont plus faciles à saturer que celles des éthers acycliques par des molécules alcooliques, et que,

parmi ces dernières, c'est l'alcool méthylique qui permet d'atteindre le plus aisément la saturation.

Dans le mémoire suivant, je décrirai les détails manipulatoires du dédoublement des éthers β-acétaliques sous l'action de la chaleur, ainsi que les propriétés des éthers éthyléniques β-oxyalcoylés résultant de cette décomposition.

N° 86. — Sur le dédoublement des éthers β-acétaliques par la chaleur. Méthode générale de synthèse d'éthers éthyléniques β-oxyalcoylés; par **M. Ch. MOUREU.**

J'ai annoncé, dans le mémoire précédent, que les éthers β-acétaliques étaient décomposables par la chaleur en 1 mol. alcoolique et 1 mol. d'éther éthylénique β-oxyalcoylé (énolique), conformément à l'équation générale suivante :

$$\underbrace{R\text{-}C(OR')^2\text{-}CH^2\text{-}CO^2R'}_{\text{Éther β-acétalique.}} = R'OH + \underbrace{R\text{-}C(OR')\text{=}CH\text{-}CO^2R'}_{\text{Éther éthylénique β-oxyalcoylé.}}.$$

Voici les expériences qui établissent ce dédoublement.

La réaction est d'une très grande netteté. Elle s'opère à l'air libre, vers la température de 175°; elle est en général complète au bout d'une demi-heure, et *les rendements sont théoriques*. On chauffe simplement au bain d'huile l'éther acétalique ou son mélange avec l'éther éthylénique oxyalcoylé (voir le mémoire précédent). Dès que la température de la réaction est atteinte, on voit le liquide entrer en ébullition, par suite de l'élimination brusque de l'alcool R'OH, qu'il est facile de condenser, et de caractériser ensuite par son point d'ébullition.

Les deux éthers β-acétaliques $C^6H^5\text{-}C(OCH^3)^2\text{-}CH^2\text{-}CO^2CH^3$ et $C^6H^5\text{-}C(OC^2H^5)^2\text{-}CH^2\text{-}CO^2C^2H^5$ que j'ai décrits à l'état pur, perdent ainsi la quantité sensiblement théorique d'alcools méthylique et éthylique. Quant aux mélanges d'éthers acétaliques et d'éthers éthyléniques oxyalcoylés, ils perdent d'autant plus d'alcool R'OH, qu'ils sont plus riches en éther acétalique, et la perte concorde toujours, sous le rapport de la proportion d'éther acétalique contenue dans le mélange, avec l'analyse élémentaire de ce mélange.

Quoi qu'il en soit, quand l'élimination de l'alcool R'OH a complètement cessé, une simple distillation fournit l'éther éthylénique oxyalcoylé rigoureusement pur.

Six éthers éthyléniques β-oxyalcoylés, quatre de la série grasse, et deux de la série aromatique, ont été ainsi préparés. Ils sont décrits plus loin.

A l'inverse des éthers β-acétaliques, les éthers éthyléniques β-oxyalcoylés ne s'hydrolysent, en général, qu'avec une très grande lenteur, sous l'action du chlorure ferrique en solution alcoolique, ainsi qu'en témoigne la faible coloration observée même après plusieurs heures de contact.

L'hydrolyse par l'acide sulfurique étendu, à chaud, permet de fixer leur constitution. Les quatre éthers de la série grasse que j'ai étudiés, se transforment plus ou moins complètement, suivant les conditions, en éthers β-cétoniques, conformément à l'équation suivante; ex. :

$$\underbrace{(C^5H^{11})C(OCH^3)=CH\text{-}CO^2CH^3}_{\text{β-Amyl-β-méthoxyacrylate de méthyle.}} + H^2O = CH^3OH + \underbrace{C^5H^{11}\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}CO^2CH^3}_{\text{Caproylacétate de méthyle.}}$$

Les éthers β-cétoniques ainsi produits se caractérisent facilement au moyen de l'hydrate d'hydrazine, qui les convertit en pyrazolones, composés tous très bien cristallisés; ex. :

$$\underbrace{C^5H^{11}\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}CO^2CH^3}_{\text{Caproylacétate de méthyle.}} + NH^2\text{-}NH^2 = \underbrace{\begin{array}{l} C^5H^{11}\text{-}C\!\!=\!\!CH^2 \\ \quad\ N\!\!-\!\!CO \\ \quad\ \ NH \end{array}}_{\text{3-Amylpyrazolone.}} + H^2O + CH^3OH$$

Quant aux deux éthers éthyléniques β-oxyalcoylés de la série aromatique, ils ont donné à l'hydrolyse presque exclusivement de l'acétophénone, d'après l'équation; ex. :

$$\underbrace{(C^6H^5)C(OC^2H^5)=CH\text{-}CO^2C^2H^5}_{\text{β-Phényl-β-éthoxyacrylate d'éthyle.}} + 2\,H^2O = 2\,C^2H^6O + \underbrace{C^6H^5\text{-}CO\text{-}CH^3}_{\text{Acétophénone.}} + CO^2.$$

Il convient d'ajouter que les éthers de la série grasse fournissent toujours une certaine dose de l'acétone correspondante, de même que l'hydrolyse des éthers de la série aromatique s'arrête pour une petite proportion à la phase éther β-cétonique. En poussant l'hydrolyse à fond, on obtiendrait exclusivement, dans tous les cas, l'acétone, qui est le terme ultime de la réaction.

On voit que ces dédoublements, en établissant avec certitude la constitution des éthers éthyléniques β-oxyalcoylés, confirment en

même temps celle des éthers β-acétaliques, d'où ils dérivent par perte d'alcool R'OH.

Je dois rappeler que MM. Haller et Blanc, en traitant les sels argentiques des éthers acylcyanacétiques par les iodures alcooliques, ont obtenu des éthers oxyalcoylés éthyléniques (éthers énoliques), répondant à la formule générale $R\text{-}C(OR')=C<^{CN}_{CO^2C^2H^5}$ (1). Ces composés, à la fonction nitrile près, sont analogues, comme on le voit, à ceux que j'ai préparés en partant des éthers acétyléniques.

β-Amyl β-méthoxyacrylate de méthyle
$(C^5H^{11})C(OCH^3)=CH\text{-}CO^2CH^3$.

On chauffe à reflux, pendant 3 heures, 46gr,2 (3/10 de mol.) d'amylpropiolate de méthyle $C^5H^{11}\text{-}C\equiv C\text{-}CO^2CH^3$, avec une solution de méthylate de sodium résultant de l'action de 6gr,9 (3/10 d'atome) de sodium sur 150 gr. d'alcool méthylique absolu. Le produit de la réaction est versé sur un excès d'eau glacée; on agite le tout avec de l'éther, on décante, on lave à l'eau la couche éthérée jusqu'à réaction neutre, on la sèche avec soin sur le sulfate de soude anhydre, on évapore l'éther au bain-marie, et on distille le résidu dans le vide. On recueille ainsi, entre 112 et 116° sous 12 mm., 51 gr. d'une huile légère, qui est formée par un mélange d'éther éthylénique β-oxyalcoylé et d'éther β-acétalique. Ce produit est chauffé à l'air libre, au bain d'huile, entre 180 et 200° (température du bain), pendant un quart d'heure; il distille 2 gr. environ d'un liquide complètement soluble dans l'eau et bouillant à 65-66°, et constitué, par conséquent, tout entier par de l'alcool méthylique. On termine en distillant à feu nu sous la pression normale; presque tout passe à 232-232° (corr.) (1 à 2 gr. seulement à 233-235°, à cause de la surchauffe finale).

Le produit passant à 232-233° (corr.) sous la pression normale est constitué par l'éther éthylénique β-oxyalcoylé pur; $D_0^0 = 0{,}9806$; $D_0^{16} = 0{,}9676$; $n_D = 1{,}4592$ à 16°. Il possède une odeur aromatique spéciale (Subst., 0gr,2238 — soit en centièmes, trouvé : H, 9.53; C, 64.56 — calculé : H, 9.67; C, 64.52).

Hydrolyse. — L'action du perchlorure de fer sur ce composé est excessivement lente. Si on ajoute un peu de sel ferrique étendu à une solution de quelques gouttes du produit dans quel-

(1) *Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. 23, p. 578.

ques centimètres cubes d'alcool, la coloration reste très longtemps jaune, et c'est à peine si elle apparaît légèrement rouge au bout de quelques jours.

L'hydrolyse par les acides est plus rapide. On chauffe au bain-marie bouillant, pendant 2 heures, 5 gr. de produit avec 50 gr. d'eau et 1 gr. d'acide sulfurique. Après refroidissement, on agite le tout à l'éther, on lave la couche éthérée à l'eau, on la sèche sur le sulfate de soude anhydre, et on évapore l'éther; le résidu, soumis à la rectification dans le vide, donne une petite quantité de méthylamylcétone, et $2^{gr},50$ d'une huile incolore passant à 110-113° sous 13 mm.

Cette huile, dissoute dans l'alcool, se colore immédiatement et abondamment en rouge par le chlorure ferrique. Si on la traite, en solution dans un peu d'éther, par l'hydrate d'hydrazine, elle fournit lentement une certaine dose de la pyrazolone correspondante, sous la forme de gros cristaux; ceux-ci purifiés par cristallisation dans l'alcool, se présentent en tablettes allongées et sensiblement rectangulaires, plus ou moins tronquées, fusibles à 195°; l'amylpyrazone $(C^5H^{11})C^3H^2ON.NH$ préparée avec de l'éther caproylacétique pur fond précisément au même point (1), et il en est de même du mélange des deux produits.

•

β-Amyl β-éthoxyacrylate d'éthyle

$(C^5H^{11})C(OC^2H^5)=CH-CO^2C^2H^5$

En mettant en œuvre 50 gr. d'alcool éthylique absolu, $1^{gr},15$ (1/20 d'atome) de sodium et $16^{gr},8$ (1/10 de mol.) d'amylpropiolate d'éthyle $C^5H^{11}-C\equiv C-CO^2C^2H^5$, on obtient $16^{gr},50$ d'un produit qui distille à 132-133° sous 13 mm. C'est de l'éther éthylénique β-oxyalcoylé presque pur, et ne renfermant que de très petites quantités d'éther β-acétalique. On chauffe ce produit pendant une demi-heure à l'air libre, au bain d'huile à 180-200° (température du bain); il s'élimine de l'alcool éthylique, qu'on recueille et qui passe ensuite tout entier à 78°. On distille finalement sous la pression normale; le produit passe tout entier à 253-254° (point fixe 253°,5 (corr.).

C'est une huile incolore, à odeur spéciale; $D_0^0 = 0,9508$. $D_0^{15} = 0,9381$; $n_D = 1,4564$ à 15° (Subst., $0^{gr},2460$ — soit en centièmes, trouvé : H, 10.38; C, 66.76 — calculé : H, 10.28; C, 67.20.

(1) Bouveault et Bongert, *Bull. Soc. chim.* (3), t. 27, p. 1902. — Ch. Moureu et R. Delange, *ibid.*, t. 29, p. 670.

Hydrolyse. — Le β-amyl β-éthoxyacrylate d'éthyle se colore très lentement en rouge par le chlorure ferrique en solution alcoolique; la coloration est à peine rougeâtre après quelques jours de contact.

En chauffant pendant 2 heures, à reflux, 5 gr. de cet éther avec 50 gr. d'eau et 2 gr. d'acide sulfurique, on a obtenu, sans parler d'une faible dose de méthylamylcétone, 4 gr. d'une huile incolore, distillant à 126-128° sous 13 mm. Cette huile se colore immédiatement et fortement en rouge par le chlorure ferrique en solution alcoolique. Traité par l'hydrate d'hydrazine, dans les mêmes conditions que le produit provenant de l'hydrolyse de l'éther éthylénique méthylé précédent, il fournit la même amylpyrazolone.

β-*Amyl* β-*propoxyacrylate de propyle*
$(C^5H^{11})C(OC^3H^7)=CH-CO^2C^3H^7$

Le traitement de 36^{gr},4 (2/10 de molécule) d'amylpropiolate de propyle $C^5H^{11}-C\equiv C-CO^2C^3H^7$, par une solution de propylate alcalin préparée avec 9^{gr},2 (4/10 d'atome) de sodium et 180 gr. d'alcool propylique (ébullition à reflux 16 heures), a fourni 32 gr. d'un mélange d'éther β-acétalique et d'éther éthylénique β-oxyalcoylé distillant entre 155 et 160° sous 14 mm. On chauffe ce produit au bain d'huile à 200° (température du bain), pendant une demi-heure; il s'élimine de l'alcool propylique, qu'on recueille et qui, redistillé ensuite, passe tout entier à 97°. On distille finalement à feu nu sous la pression normale, par fractions de 10 à 15 gr. seulement, afin d'éviter une action trop prolongée de la chaleur, qui altèrerait plus ou moins le produit. Presque tout passe à 279-280° (corr.), une très faible portion distillant à 277-279° et une autre à 280-282°.

Le produit 279-280° constitue le β-amyl-β-propoxyacrylate de propyle pur. C'est une huile légère, incolore, à odeur spéciale assez forte; $D_0^0 = 0{,}9318$; $D_0^{16,5} = 0{,}9221$; $n_D = 4{,}4564$ à la température de 15°,5 (Subst., 0^{gr},2107 — soit en centièmes, trouvé : H, 10.84; C, 69.18 — calculé : H, 10.71; C, 69.42).

Hydrolyse. — Le perchlorure de fer hydrolyse très lentement ce composé. C'est ainsi que, si on en traite 4 gouttes, en solution dans 4 cc. d'alcool, par 2 gouttes de solution aqueuse de sel ferrique au centième, c'est à peine si, après 5 jours, on aperçoit une légère coloration rouge.

L'acide sulfurique étendu, au contraire, hydrolyse ce produit aussi facilement que les précédents.

β-hexyl β-méthoxyacrylate de méthyle
$(C^6H^{13})C(OCH^3)=CH-CO^2CH^3$.

La mise en œuvre de 50gr,4 (3/10e de mol.) d'hexylpropiolate de méthyle $C^6H^{13}-C\equiv C-CO^2CH^3$, 6gr,9 (3/10e d'at.) de sodium, et 150 gr. d'alcool méthylique absolu (ébullition à reflux 3 heures), a fourni 47 gr. d'un liquide huileux, distillant à 123-131° sous 12 mm. Ce produit, constitué par un mélange d'éther β-acétalique et d'éther éthylénique β-oxyalcoylé, se colorait franchement en rouge, dans l'espace de quelques heures, par le chlorure ferrique en solution alcoolique. On le chauffe au bain d'huile, pendant une demi-heure, entre 180° et 200° (température du bain); de l'alcool méthylique s'élimine, facile à condenser et à caractériser par son point d'ébullition (65°) et sa solubilité dans l'eau. On distille finalement à feu nu, par fractions de 10 à 15 gr., sous la pression normale; presque tout passe à 245-248° (corr), une faible portion distillant à 242-245°, et une troisième à 248-250°.

Le produit 245-248° est formée par le β-hexyl-β-méthoxyacrylate de méthyle pur. C'est une huile incolore à odeur aromatique spéciale; $D_0^0 = 0,9717$; $D_0^{15} = 0,9596$; $n_D = 1,4584$ à 15°. (Subst. 0gr,2358 — soit en centièmes, trouvé: H, 10.00; C, 65.66 — calculé, H, 10.00; C, 66.00).

Hydrolyse. — Ce composé ne se colore en rouge, au contact du chlorure ferrique en solution alcoolique, qu'avec une extrême lenteur.

Il s'hydrolyse facilement, au contraire, par l'acide sulfurique étendu. En chauffant à reflux, pendant 2 heures, 5 gr. de produit avec 50 gr. d'eau et 2 gr. d'acide sulfurique, on a isolé une petite quantité de méthylhexylcétone, et 3 gr. d'un liquide distillant à 120-122° sous 13 mm., qui se colorait immédiatement et fortement en rouge par le chlorure ferrique en solution alcoolique. L'action de l'hydrate d'hydrazine sur ce liquide a fourni une certaine dose de pyrazolone; celle-ci, après cristallisation dans l'alcool, se présentait en lamelles légères, brillantes, fondant à 197°, et de tous points identiques à celles de l'hexylpyrazolone qui a été obtenue antérieurement dans l'action de l'hydrazine sur l'heptylylacétate d'éthyle $C^6H^{13}-CO-CH^2-CO^2C^2H^5$ (1).

(1) Ch. Moureu et R. Delange, *Bull. Soc. chim.* (3), t. 29, p. 671.

β-phényl-β-méthoxyacrylate de méthyle
$(C^6H^5)C(OCH^3)=CH-CO^2CH^3$.

On a chauffé à reflux, pendant 2 heures, 16 gr. (1/10e de mol). de phénylpropiolate de méthyle $C^6H^5-C\equiv C-CO^2CH^3$ avec une solution de méthylate de sodium provenant de l'action de 2gr,3 (1/10e d'at.) de métal alcalin sur 50 gr. d'alcool méthylique absolu. On a obtenu ainsi 15 gr. d'un liquide huileux distillant à 147-149° sous 17 mm., se colorant rapidement en rouge par le chlorure ferrique en solution alcoolique, et constitué par l'éther β-acétalique mélangé d'une faible proportion d'éther éthylénique β-oxyalcoylé. Ce liquide, chauffé au bain d'huile, vers 180° (temp. du bain), pendant une demi-heure, a perdu 1gr,50 à 2 gr. d'alcool méthylique (p. d'ébull. 65°); le résidu, constitué par l'éther éthylénique β-oxyalcoylé, se décompose légèrement par la distillation à l'air libre; en le distillant au contraire, dans le vide, on obtient le composé à l'état de pureté (rendement 12gr,50).

Le β-phényl-β-méthoxyacrylate de méthyle distille à 154-155° (corr.) sous 14 mm. C'est une huile incolore, plus dense que l'eau, à odeur aromatique; $D_0^0 = 1,141$; $D_0^{15} = 1,1285$; $n_D = 1,5547$ à 15°. (Subst. 0gr,2457 — soit en centièmes, trouvé: H, 6.66; C, 68.77 — calculé, H, 6.25; C, 68.75).

Il se congèle, à la longue, dans un mélange réfrigérant énergique; le produit solidifié fond ensuite, par échauffement spontané, entre — 5° et + 10°. Ce long intervalle de température durant lequel s'opère la fusion semble indiquer que le corps n'est pas rigoureusement pur; comme, d'autre part, sa composition centésimale concorde très exactement avec la formule de l'éther éthylénique β-oxyalcoylé, il est possible que le produit soit un mélange des deux éthers stéréoisomériques prévus par la théorie.

Hydrolyse. — Ce composé ne se colore, sous l'action du chlorure ferrique, en solution alcoolique, qu'avec une extrême lenteur. C'est à peine si, même après quelques jours de contact, on observe une très légère coloration rougeâtre.

L'hydrolyse, au contraire, s'effectue facilement au moyen de l'acide sulfurique dilué. En chauffant à reflux, pendant 2 heures, 5 gr. de produit avec 50 gr. d'eau et 2 gr. d'acide sulfurique, on a pu isoler 2 gr. d'acétophénone (point d'ébullition 199-201°, et point de fusion 17-19°). Il s'est formé, en outre, dans la réaction, de petites quantités de benzoylacétate de méthyle $C^6H^5-CO-CH^2-CO^2CH^3$, comme en témoigne la coloration rouge que l'on observe immédia-

tement, en traitant par le chlorure ferrique en solution alcoolique les portions qui distillent vers 170° sous 30 mm.

β-phényl-β-éthoxyacrylate d'éthyle $(C^6H^5)C(OC^2H^5)=CH\text{-}CO^2C^2H^5$.

En mettant en réaction, pendant 2 heures, à reflux, 17gr,4 (1/10e de mol.) de phénylpropiolate d'éthyle, 2gr,3 (1/10e d'atome) de sodium, et 50 gr. d'alcool absolu, on a recueilli 17 gr. d'un liquide huileux distillant à 166-169° sous 16 mm., se colorant presque immédiatement en rouge par le chlorure ferrique en solution alcoolique, et constitué par un mélange d'éther β-acétalique et d'éther éthylénique β-oxyalcoylé. Ce produit est chauffé pendant 1 heure au bain d'huile, à l'air libre, au voisinage de 200° (température du bain); on recueille environ 1 gr. d'alcool éthylique (point d'ébullition 78°). On distille finalement le résidu dans le vide (le produit se décomposerait en partie par distillation à l'air libre); presque tout passe à 167-168° (corr) sous 16 mm., 1 gr. seulement distillant à 165-167° sous la même pression.

Le produit 167-168° sous 16 mm., est formé par le β-phényl-β-éthoxyacrylate d'éthyle pur. C'est une huile incolore, aromatique, plus dense que l'eau; $D_0^0 = 1{,}087$; $D_0^{16} = 1{,}074$; $n_b = 1{,}5336$ à 16°. (Subst. 0gr,2483 — soit en centièmes, trouvé: H, 7.14; C, 70.61 — calculé, H, 7.27; C, 70.91 (1).

Hydrolyse. — Contrairement à ce que l'on observe avec les éthers éthyléniques β-oxyalcoylés ci-dessus d'écrits, le β-phényl-β-éthoxyacrylate d'éthyle se colore rapidement en rouge par le chlorure ferrique en solution alcoolique. Sous ce rapport, ce composé constitue donc une exception.

Soumis à l'action hydrolysante de l'acide sulfurique dilué, il se comporte comme l'éther méthylique correspondant.

Observations générales. — 1° Il y a lieu de remarquer que les éthers éthyléniques β-oxyalcoylés ont un point d'ébullition supérieur à celui des éthers β-acétaliques correspondants. C'est ainsi que l'éther $C^6H^5\text{-}C(OCH^3)^2\text{-}CH^2\text{-}CO^2CH^3$ distille à 139-140° sous

(1) Ce composé est identique au produit obtenu par L. Claisen en traitant le benzoylacétate d'éthyle par l'éther de Kay et le chlorure d'acétyle (*D. ch. G.*, t. 29, p. 1026).

Il convient d'ajouter qu'en traitant le phénylpropiolate d'éthyle par divers phénols sodés, M. Ruhemann et ses élèves ont preparé quelques produits de condensation, tel le corps $(C^6H^5)C(OC^6H^5)=CH\text{-}CO^2C^2H^5$, lequel est analogue à notre dérivé éthoxylé $(C^6H^5)C(OC^2H^5)=CH\text{-}CO^2C^2H^5$ (*Chem. Soc.*, 1900-1901).

12 mm., tandis que le composé C^6H^5-$C(OCH^3)$=CH-CO^2CH^3 bout à 154-155° sous 14 mm. De même, le corps

$$C^6H^5\text{-}C(OC^2H^5)^2\text{-}CH^2\text{-}CO^2C^2H^5$$

passe à 159-161° sous 17 mm., tandis que l'éther éthylénique C^6H^5-$C(OC^2H^5)$=CH-$CO^2C^2H^5$ distille à 167-168° sous 16 mm. Cette remarque est d'autant plus curieuse que les éthers éthyléniques β-oxyalcoylés diffèrent des éthers β-acétaliques par 1 mol. alcool de moins, et qu'ils ont d'ailleurs la même chaîne carbonée.

2° En second lieu, il convient de signaler une intéressante anomalie que présentent les éthers éthyléniques β-oxyalcoylés dans leurs réfractions moléculaires (raie D). Ces réfractions, calculées d'après les réfractions atomiques selon la méthode classique, se sont montrées constamment inférieures aux valeurs données par la formule de Lorenz et Lorentz $\frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{M}{d}$.

Des remarques analogues ont déjà été faites par plusieurs savants. M. P. Th. Muller (1) a montré que les éthers isonitroso-cyanacétiques du type $CN\text{-}\underset{\underset{NOR'}{\|}}{C}\text{-}CO^2R$ ont une réfraction moléculaire sensiblement supérieure à celle qu'on peut calculer avec les modules ordinaires; et il en est de même, ainsi qu'il résulte des travaux de MM. Haller et Muller (2), pour les éthers énoliques cyanés $R\text{-}C(OH)=C<^{CN}_{CO^2R}$, dont la structure est semblable à celle des éthers énoliques qui viennent d'être décrits, et pour certains dérivés du camphre (3).

Je reviendrai plus tard sur ce point particulier.

N° 87. — Acides éthyléniques β-oxyalcoylés; par M. Ch. MOUREU.

En saponifiant les éthers éthyléniques β-oxyalcoylés (énoliques) $R\text{-}C(OR')$=CH-CO^2R' (voir le mémoire précédent), j'ai pu isoler à l'état de pureté, grâce à certaines précautions, les acides correspondants $R\text{-}C(OR')$=CH-CO^2H.

La potasse aqueuse saponifie très lentement, même à chaud, les éthers éthyléniques β-oxyalcoylés.

(1) *Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. **23**, p. 610.
(2) *Ibid.*, t. **25**, p. 709.
(3) *Ibid.*, t. **19**, p. 789.

Cette saponification doit être effectuée avec de la potasse hydro-alcoolique. La potasse alcoolique préparée avec l'alcool à 96° du commerce conduit à des résultats défectueux sous le rapport du rendement; ce réactif, en effet, par l'éthylate alcalin qu'il contient toujours, fixe une certaine proportion d'alcool sur la liaison éthylénique de l'éther ou de l'acide monooxyalcoylé, et on se trouve finalement en présence d'un mélange plus ou moins huileux d'acide dioxyalcoylé (acétalique) et d'acide monoxyalcoylé, mélange d'où on ne peut extraire l'acide monooxyalcoylé à l'état pur qu'en en perdant de notables quantités.

Ces acides sont tous solides et très bien cristallisés. A l'inverse des acides β-acétaliques $R\text{-}C(OR')^2\text{-}CH^2\text{-}CO^2H$, dont l'hydrolyse est très rapide, les acides éthyléniques β-oxyalcoylés résistent presque indéfiniment à l'action hydrolysante du chlorure ferrique en solution alcoolique, et c'est à peine si l'on observe une très légère coloration rougeâtre après quelques jours de contact.

L'acide sulfurique dilué, au contraire, les hydrolyse facilement, avec formation d'acétone correspondante, conformément à l'équation suivante; ex. :

$$\underbrace{C^5H^{11}\text{-}C(OCH^3)=CH\text{-}CO^2H}_{\text{Acide β-amyl-β-méthoxyacrylique.}} + H^2O = \underbrace{C^5H^{11}\text{-}CO\text{-}CH^3}_{\text{Méthylamylcétone.}} + H^2O + CO^2.$$

Aussi est-il indispensable, quand on déplace ces acides de leurs solutions alcalines par un acide minéral, de n'employer ce dernier qu'en quantité strictement nécessaire, et de refroidir avec soin la liqueur.

Ils se dédoublent tous avec une grande netteté, sous l'action de la chaleur, en anhydride carbonique et carbures éthyléniques oxy-alcoylés; ex. :

$$\underbrace{C^5H^{11}\text{-}C(OCH^3)=CH\text{-}CO^2H}_{\text{Acide β-amyl-β-méthoxyacrylique.}} = CO^2 + \underbrace{C^5H^{11}\text{-}C(OCH^3)=CH^2}_{\text{2-Amyl-2-méthoxyéthylène.}}.$$

Acide β-amyl-β-méthoxyacrylique $C^5H^{11}\text{-}C(OCH^3)=CH\text{-}CO^2H$.

On chauffe à reflux 20 gr. de β-amyl-β-méthoxyacrylate de méthyle $C^5H^{11}\text{-}C(OCH^3)=CH\text{-}CO^2CH^3$ avec une solution de 12 gr. de potasse dans un mélange de 100 cc. d'alcool et 20 cc. d'eau ; au bout de 8 heures, la liqueur ne précipitant plus sensiblement par addition d'eau, la saponification est complète. On élimine l'alcool par évaporation dans le vide sulfurique ou par distillation dans le vide à basse température, on verse le résidu brun, siru-

peux, dans un excès d'eau glacée, et on agite le tout avec de l'éther qui enlève des traces d'un produit huileux jaune brun, formé sans doute en grande partie d'éther éthylénique oxyalcoylé ayant échappé à la saponification; la couche aqueuse est décantée et acidulée avec précaution, en agitant sans cesse, par l'acide sulfurique dilué, en présence de deux volumes d'éther, de glace pilée et de quelques gouttes d'hélianthine servant d'indicateur coloré; on sépare, après avoir agité de nouveau énergiquement, la liqueur éthérée qui renferme l'acide organique, on la lave soigneusement à l'eau, on la sèche sur le sulfate de sodium anhydre, et on évapore l'éther dans le vide à froid. On obtient 15 gr. de résidu blanc, cristallisé, un peu huileux; ce résidu, par essorage à la trompe, fournit 3gr,50 d'huile et 11gr,50 de cristaux, qu'on débarrasse des traces d'huile qui les imprègne en les essorant sur une plaque poreuse. On a ainsi, finalement, 11 gr. de cristaux parfaitement blancs, constituant l'acide attendu sensiblement pur. L'huile d'essorage peut fournir encore, par réfrigération et nouvel essorage, une nouvelle dose d'acide pur.

On réalise une belle cristallisation de l'acide en dissolvant, à la température de 50°, 2 gr. de produit dans 90 cc. d'un mélange à volumes égaux d'eau et d'alcool méthylique, et laissant refroidir lentement la solution; le tout se prend peu à peu en un magma de fines aiguilles blanches; leur poids, après quelques heures de repos de la liqueur et dessiccation des cristaux essorés dans le vide sulfurique, est voisin de 1gr,60.

L'acide β-amyl-β-méthoxyacrylique ainsi obtenu se présente en fines aiguilles blanches, légères, grasses au toucher en masse, qui fondent à 54°5. Il est à peine soluble dans l'eau, et très soluble dans l'alcool méthylique, l'alcool, l'éther, le chloroforme, l'acétone, le benzène, le sulfure de carbone et l'éther de pétrole (subst. 0gr,2479 — soit en centièmes, trouvé : H, 9.43; C, 62.42 — calculé : H, 9.30; C, 62.79).

Acide β-amyl-β-éthoxyacrylique C^5H^{11}-$C(OC^2H^5)$=CH-CO^2H.

Si on chauffe à reflux 7 gr. de β-amyl-β-éthoxyacrylate d'éthyle C^5H^{11}-$C(OC^2H^5)$=CH-$CO^2C^2H^5$ avec une solution de 5 gr. de potasse dans 50 cc. d'alcool et 8 cc. d'eau, la saponification est complète au bout de 6 heures. On isole l'acide en opérant comme dans le cas précédent. Le poids de produit pur obtenu finalement est de 4 à 5 gr.

On obtient l'acide sous forme de bâtonnets blancs, très régu-

liers, par cristallisation dans l'éther de pétrole (Eb. 30-60°), où il est très soluble à chaud et beaucoup moins soluble à froid. Son point de fusion est 74°,5. Il est à peine soluble dans l'eau et faiblement soluble dans l'alcool et les autres dissolvants organiques usuels (subst. 0gr,2098 et 0gr,2415 — soit en centièmes, trouvé : H, 9.51 et 9.66; C, 64.57 et 64.43 — calculé : H, 9.67; C, 64.52.

Un essai d'éthérification de cet acide par l'alcool absolu, en l'absence de toute trace d'eau et avec l'acide sulfurique comme agent auxilliaire, a abouti à un résultat entièrement négatif. On n'a recueilli que de la méthylamylcétone C^5H^{11}-CO-CH^3.

Acide β-amyl-β-propoxyacrylique C^5H^{11}-$C(OC^3H^7)$=CH-CO^2H.

L'acide a été préparé par saponification du β-amyl-β-propoxyacrylate de propyle C^5H^{11}-$C(OC^3H^7)$=CH-$CO^2C^3H^7$ au moyen d'une solution hydroalcoolique de potasse.

Purifié par cristallisation dans un mélange de 5 vol. d'alcool méthylique et de 1 vol. d'eau, il se présente en bâtonnets blancs et très légers, qui, pris en masse, sont gras au toucher. Il fond à 58°. Il est très peu soluble dans l'eau, et facilement soluble dans l'alcool et les principaux solvants organiques (subst. 0gr,1688 et 0gr,2696 — soit en centièmes, trouvé : H, 10.22 et 10.08; C, 66.29 et 65.59 — calculé : H, 10.00; C, 66.00).

Acide β-hexyl-β-méthoxyacrylique C^6H^{13}-$C(OCH^3)$=CH-CO^2H

On a chauffé à reflux 20 gr. de β-hexyl-β-méthoxyacrylate de méthyle C^6H^{13}-$C(OCH^3)$=CH-CO^2CH^3 avec une solution de 11gr,2 de potasse dans un mélange de 125 cc. d'alcool et 25 cc. d'eau; la saponification était complète après 3 heures d'ébullition. On a isolé de premier jet 9 gr. d'acide sensiblement pur; l'huile d'essorage, soumise à la réfrigération, fournit une nouvelle dose de produit.

En se déposant de ses solutions dans un mélange à volumes égaux d'alcool méthylique et d'eau, l'acide cristallise en lamelles microscopiques blanches et très légères; il offre l'aspect de l'acide borique et est, comme ce dernier, gras au toucher. Son point de fusion est situé à 55°,5. Très peu soluble dans l'eau, le produit se dissout facilement dans l'alcool et les principaux solvants organiques (subst. 0gr,2279 — soit en centièmes, trouvé : H, 9.83; C, 64.34 — calculé : H, 9.67; C, 64.52).

Acide β-phényl-β-méthoxyacrylique C^6H^5-$C(OCH^3)$=CH-CO^2H.

On chauffe à reflux 6gr,50 de β-phényl-β-méthoxyacrylate de méthyle C^6H^5-$C(OCH^3)$=CH-CO^2CH^3, avec une solution de 3 gr. de potasse dans un mélange de 30 cc. d'alcool et 10 cc. d'eau; au bout de 6 heures, la liqueur ne précipitant plus par addition d'eau en excès, la saponification est complète. On évapore l'alcool dans le vide à basse température, le résidu est mélangé avec un excès d'eau glacée, et on agite le tout avec un peu d'éther, qui enlève des traces d'une huile jaune brune. La couche aqueuse est décantée; on l'acidule, en agitant à diverses reprises, par la quantité strictement nécessaire d'acide sulfurique préalablement étendu, en présence de 2 vol. d'éther, de glace pilée et de quelques gouttes d'hélianthine. Après quelques minutes de repos, on voit, à la surface de séparation de la couche éthérée et de la couche aqueuse une sorte d'émulsion blanche, qui est formée par l'acide organique en suspension dans l'éther, où il est peu soluble. En filtrant cette émulsion, on isole 2gr,90 d'acide, qu'une seule cristallisation dans l'alcool méthylique fournit, parfaitement pur, sous forme de parallélogrammes plus ou moins allongés, se décomposant lentement à partir de 160°. Cet acide est identique à celui que j'ai déjà décrit dans un mémoire antérieur, en étudiant le diméthylacétal du benzoylacétate de méthyle et son mélange avec le β-phényl-β-méthoxyacrylate de méthyle (1). — L'éther-mère de l'acide, par évaporation spontanée à l'air libre, fournit encore 1gr,70 de produit solide, un peu huileux, qu'on purifie par essorage sur plaques poreuses et cristallisation dans l'alcool méthylique.

Acide β-phényl-β-éthoxyacrylique C^6H^5-$C(OC^2H^5)$=CH-CO^2H.

5gr,50 de β-phényl-β-éthoxyacrylate d'éthyle

$$C^6H^5\text{-}C(OC^2H^5)\text{=}CH\text{-}CO^2C^2H^5,$$

ont été traités par 2gr,10 de potasse en solution dans un mélange de 24 cc. d'alcool et 7 cc. d'eau; après 4 heures d'ébullition à reflux, la saponification était complète. On isole l'acide en faisant sur la liqueur alcaline exactement les mêmes traitements que dans le cas de l'acide méthoxylé correspondant. Il est identique à celui dont il a déjà été parlé dans un mémoire précédent, à propos du

(1) *Bull. Soc. chim.*

mélange synthétique de diéthylacétal du benzoylacétate d'éthyle et de β-phényl-β-éthoxyacrylate d'éthyle (1).

N° 88. — Dédoublement par la chaleur des acides éthyléniques β-oxyalcoylés. Carbures éthyléniques oxyalcoylés ; par M. Ch. MOUREU.

Les divers acides éthyléniques β-oxyalcoylés $R\text{-}C(OR')=CH\text{-}CO^2H$ qui ont été décrits dans le mémoire précédent se dédoublent tous, avec une grande netteté et des rendements théoriques, par la distillation sèche sous la pression atmosphérique, en anhydride carbonique et carbures éthyléniques oxyalcoylés ; ex. :

$$\underbrace{C^5H^{11}\text{-}C(OC^2H^5)=CH\text{-}CO^2H}_{\text{Acide β-amyl-β-éthoxyacrylique.}} = CO^2 + \underbrace{C^5H^{11}\text{-}C(OC^2H^5)=CH^2}_{\text{2-amyl-2-éthoxyéthylène.}}.$$

Ces nouveaux composés s'hydrolysent très rapidement sous l'action de l'acide sulfurique dilué, avec formation de l'acétone correspondante ; ex. :

$$\underbrace{C^6H^{13}\text{-}C(OCH^3)=CH^2}_{\text{2-Hexyl-2-méthoxyéthylène.}} + H^2O = CH^3OH + \underbrace{C^6H^{13}\text{-}CO\text{-}CH^3}_{\text{Méthylhexylcétone.}}.$$

J'ai même observé que, si on les traite en solution hydro-alcoolique par le chlorhydrate de semi-carbazide et l'acétate de soude, ils fournissent directement la semi-carbazone de l'acétone. Ce fait s'explique en admettant que l'acide acétique mis en liberté par l'action de l'acétate de soude sur le sel de semi-carbazide a suffi à produire l'hydrolyse. Au contraire, les mêmes composés demeurent intacts quand on les traite par le chlorhydrate de semi-carbazide et un alcali caustique ou carbonaté.

2-Amyl-2-méthoxyéthylène $(C^5H^{11})C(OCH^3)=CH^2$.

Dans un petit ballon à distiller, muni d'une tubulure latérale, on chauffe à l'air libre, au bain d'huile, entre 150 et 175° (température du bain), par portions de 6 à 8 gr., de l'acide β-amyl-β-méthoxy-acrylique $C^5H^{11}\text{-}C(OCH^3)=CH\text{-}CO^2H$. Au bout d'une demi-heure de chauffe, le dégagement d'anhydride carbonique ayant complètement cessé, on élève la température pour produire la distillation. Le liquide ainsi recueilli repasse tout entier, dans une deuxième

(1) *Bull. Soc. chim.*

distillation, entre 144°,5 et 146°,5, la presque totalité bouillant à 144°,5 (corr.) sous la pression normale.

C'est une huile légère, incolore, à odeur agréable ; $D_0^0 = 0,8252$; $D_0^{13,5} = 0,8148$; $n_D = 1,4284$ à 13°,5. (Subst., 0gr,2376 — soit en centièmes, trouvé : H, 12.72 ; C, 74.50 — calculé : H, 12.50 ; C, 75.00).

Sa réfraction moléculaire, déterminée par l'expérience, en appliquant la formule en n^2 de Lorenz, et Lorenz, a été trouvée égale à 40.40 ; la valeur théorique, calculée en faisant la somme des réfractions atomiques, est 40.21.

L'ébullition du produit, dans un appareil à reflux, avec de l'acide sulfurique au 50e, l'hydrolyse très rapidement ; on isole la méthylamylcétone formée C^5H^{11}-CO-CH^3 par extraction à l'éther et rectification sous la pression atmosphérique. L'hydrolyse s'effectue même à froid, comme en témoigne l'odeur franche de méthylamylcétone que l'on observe peu de temps après le contact.

Le chlorhydrate de semi-carbazide, en présence d'acétate de soude à froid et en solution hydroalcoolique, agit conformément à la réaction générale indiquée plus haut ; l'attaque est relativement lente et n'est complète qu'au bout de plusieurs jours. La semi-carbazone obtenue, après une simple cristallisation dans l'alcool, fond à 121-123° ; elle est en tous points identique au produit préparé directement avec la méthylamylcétone (1), et constitue par conséquent la méthylamylcétone semi-carbazone

$$C^5H^{11}\text{-}C(=N\text{-}NHCONH^2)\text{-}CH^3$$

2-Amyl-2-éthoxyéthylène C^5H^{11}-$C(OC^2H^5)$=CH^2.

On décompose par la chaleur, au bain d'huile, en opérant comme pour le dérivé méthoxylé qui vient d'être décrit, l'acide β-amyl-β-éthoxyacrylique C^5H^{11}-$C(OC^2H^5)$=CH-CO^2H. Le produit obtenu distille à 161-161°,5 (corr.) sous la pression normale.

C'est une huile légère, incolore, à odeur spéciale plutôt agréable ; $D_0^0 = 0,822$; $D_0^{15,5} = 0,8125$; $n_D = 1,4274$ à 15°,5. (Subst., 0gr,2126 — soit en centièmes, trouvé : H, 12.35 ; C, 76.09 — calculé : H, 12.67 ; C, 76.06).

La réfraction moléculaire a été trouvée égale à 44.90 ; la valeur théorique est 44.82.

(1) Ch. Moureu et R. Delange, *Ann. Chim. Phys.*, 7e série, t. 25, p. 23.

Vis-à-vis de l'acide sulfurique dilué, le produit se comporte exactement comme le carbure méthoxylé correspondant.

Avec le chlorhydrate de semi-carbazide et l'acétate de soude, la même semi-carbazone prend également naissance.

2-Amyl-2-propoxyléthylène $C^5H^{11}-C(OC^3H^7)=CH^2$.

Le produit se prépare par décomposition de l'acide β-amyl-β-propoxylacrylique $C^5H^{11}-C(OC^3H^7)=CH-CO^2H$, en opérant comme dans les deux cas précédents. Il distille à 181-182° (corr.) sous la pression normale.

Il se présente sous la forme d'une huile légère, incolore, à odeur spéciale ; $D_0^0 = 0,8342$; $D_0^{16,5} = 0,8223$; $n_D = 1,4304$ à 16°,5. (Subst., 0gr,2341 — soit en centièmes, trouvé : H, 12.84 ; C. 76.66 — calculé : H, 12.82 ; C, 76.92).

La réfraction moléculaire a été trouvée égale à 49.03 ; la valeur théorique est 49.42.

Comme les deux dérivés précédents, l'amylpropoxyéthylène fournit rapidement la méthylamylcétone sous l'action de l'acide sulfurique dilué.

Il fournit également la même semi-carbazone, quand on le traite par le chlorhydrate de semi-carbazide et l'acétate de soude en solution hydroalcoolique.

2-Hexyl-2-méthoxy-éthylène $C^6H^{13}-C(OCH^3)=CH^2$.

Ce carbure s'obtient en décomposant par la chaleur, selon le mode opératoire général, l'acide β-hexyl-β-méthoxyacrylique $C^6H^{13}-C(OCH^3)=CH-CO^2H$. Il distille à 166-168° (corr.) sous la pression normale.

C'est une huile légère, incolore, à odeur agréable ; $D_0^0 = 0,8298$; $D_0^{16} = 0,8170$; $n_D = 1,4309$ à 16°. (Subst., 0gr,2112 — soit en centièmes, trouvé : H, 12.88 ; C, 75.78 — calculé : H, 12.67 ; C, 76.06).

Sous l'influence de l'acide sulfurique dilué, l'hexylméthoxyéthylène s'hydrolyse rapidement, avec formation de méthylhexylcétone $C^6H^{13}-CO-CH^3$.

L'action du chlorhydrate de semi-carbazide et de l'acétate de soude, en solution hydroalcoolique, engendre lentement un produit fusible à 122°, et identique par toutes ses propriétés à la semi-carbazone résultant de l'action du même réactif sur la méthylhexylcétone (1).

(1) Ch. Moureu et R. Delange, *Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. 29, p. 675.

2-Phényl-2-méthoxyéthylène (*α-méthoxystyrolène*)
$C^6H^5-C(OCH^3)=CH^2$.

On prépare ce carbure méthoxylé en décomposant par la chaleur, à la façon habituelle, l'acide β-phényl-β-méthoxyacrylique $C^6H^5-C(OCH^3)=CH-CO^2H$. Il distille à 197° (corr.) sous la pression normale.

C'est une huile incolore, de densité légèrement supérieure à celle de l'eau, douée d'une odeur aromatique forte et persistante ; $D_0^0 = 1,0158$; $D_0^{21} = 1,003$; $n_D = 1,5442$ (1). (Subst., $0^{gr},2018$ et $0^{gr},2720$ — soit en centièmes, trouvé : H, 8.06 et 7.99 ; C, 80.45 et 80.43 — calculé : H, 7.46 ; C, 80.59).

La réfraction moléculaire a été trouvée égale à 42.17 ; la valeur théorique est 41.53.

L'acide sulfurique étendu l'hydrolyse rapidement. En chauffant à l'ébullition, pendant 2 heures et à reflux, 4 gr. de produit avec 40 gr. d'eau et 2 gr. d'acide sulfurique, on obtient 3 gr. d'un liquide aromatique distillant à 200-202° (corr.), fusible vers +19°, donnant une semi-carbazone qui fond à 197°, et identique par conséquent à l'acétophénone $C^6H^5-CO-CH^3$.

Sous l'action du chlorhydrate de semi-carbazide et de l'acétate de soude, en solution hydroalcoolique, l'α-méthoxystyrolène fournit lentement la même semi-carbazone fusible à 197°.

β-*Phényl-β-éthoxyéthylène* (*α-éthoxystyrolène*)
$C^6H^5-C(OC^2H^5)=CH^2$.

Ce composé a déjà été préparé par L. Claisen en partant du benzoylacétate d'éthyle (2). Il prend naissance d'une façon très régulière, par décomposition sous l'action de la chaleur, de l'acide β-phényl-β-éthoxyacrylique $C^6H^5-C(OC^2H^5)=CH-CO^2H$. Il bout sous la pression normale à 209-210° (corr.), température identique à celle qu'a donnée le savant allemand.

C'est une huile incolore, de densité légèrement inférieure à celle de l'eau, à odeur fortement aromatique ; $D_0^0 = 0,990$; $D_0^{17,5} = 0,9774$ (l'auteur allemand donne comme densité à 15° le chiffre 0,973) ; $n_D = 1,5304$ à 17°,5.

La réfraction moléculaire expérimentale a été trouvée égale à 46.79, la valeur théorique étant 46,13.

(1) C'est par erreur que, dans une Note présentée à l'Académie des sciences (juillet 1903), j'ai donné pour ce composé l'indice de réfraction 1,3958.

(2) *D. ch. G.*, t. 29, p. 1006.

Le produit se comporte, vis-à-vis de l'acide sulfurique dilué, d'une part, et du chlorhydrate de semi-carbazide en présence d'acétate de soude, de l'autre, exactement comme le méthoxystyrolène ci-dessus décrit.

N° 89. — Sur la condensation des carbures acétyléniques avec les alcools; par M. Ch. MOUREU.

Le mémoire précédent a montré que la distillation sèche des acides éthyléniques β-oxyalcoylés constitue une méthode très régulière d'obtention des carbures éthyléniques oxyalcoylés possédant la constitution générale $RC(OR')=CH^2$. En vue de préparer les corps de la forme $RCH=CH(OR')$, j'ai songé à faire réagir directement, sur les carbures acétyléniques vrais $R-C\equiv CH$, les alcools sodés, qui, comme je l'ai établi antérieurement, opèrent facilement la condensation des alcools avec les éthers acétyléniques, par ouverture de la triple liaison. Mes expériences ont porté sur l'œnanthylidène et sur le phénylacétylène.

L'œnanthylidène ou amylacétylène $C^5H^{11}-C\equiv CH$, carbure de la série grasse, a, dans ces conditions, subi l'isomérisation en carbure acétylénique bisubstitué $C^4H^9-C\equiv C-CH^3$, comme il le fait sous l'action de la potasse (Favorsky), ainsi qu'en témoigne la réaction négative que donne avec le réactif de Béhal (nitrate d'argent en solution alcoolique) le produit résultant du traitement indiqué. Il se forme, en outre, dans la réaction, de petites quantités d'un produit bouillant vers 130°, et qui résulte peut-être de la fixation d'alcool sur le carbure bisubstitué.

Au contraire, le phénylacétylène $C^6H^5-C\equiv CH$, carbure cyclique, fixe, sous l'action des alcools sodés en solution concentrée, à chaud, 1 mol. alcoolique ROH, en donnant les carbures oxyalcoylés de la forme $(C^6H^5)CH=CH(OR)$, qui sont des ω-oxyalcoylstyrolènes.

Ces carbures oxyalcoylés sont hydrolysables par l'acide sulfurique étendu, mais plus difficilement que leurs isomères de la forme $(C^6H^5)C(OR)=CH^2$ ou α-oxyalcoylstyrolènes antérieurement étudiés; il y a formation d'aldéhyde phénylacétique, ex. :

$$\underbrace{(C^6H^5)CH=CH(OC^4H^9)}_{\text{2-Phényl-1-isobutoxyéthylène (ω-isobutoxystyrolène).}} + H^2O = \underbrace{C^6H^5-CH^2-CHO}_{\text{Aldéhyde phénylacétique.}} + \underbrace{C^4H^9OH}_{\text{Alcool isobutylique.}}$$

En opposition avec ces résultats, il convient de rappeler qu'en chauffant l'allylène $CH^3-C\equiv CH$ avec de la potasse alcoolique,

Favorsky fixa le résidu oxyalcoylé non en position 1, mais en position 2, et obtint ainsi le 2-méthyl-2-éthoxystyrolène $(CH^3)C(OC^2H^5)=CH^2$ (1). Au contraire, l'action du même réactif sur le phénylacétylène fournit à M. Nef un produit identique à celui que nous a donné l'éthylate de sodium, c'est-à-dire le 2-phényl-1-éthoxyéthylène dont il sera question plus loin (2).

Voici les quatre carbures oxyalcoylés que j'ai préparés par condensation des alcools avec le phénylacétylène.

2 Phényl-1-méthoxyéthylène (*ω-méthoxystyroléine*)
$C^6H^5-CH=CH(OCH^3)$.

Dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux, on dissout 10 gr. de sodium dans 60 gr. d'alcool méthylique absolu; lorsque les dernières portions de métal ont disparu, ce qui n'arrive qu'après une ébullition plus ou moins prolongée, on ajoute à la liqueur 10 gr. de phénylacétylène, et on chauffe le tout à reflux, au bain d'huile, pendant 24 heures. Si on laisse ensuite le mélange se refroidir, il se prend en un magma blanc jaunâtre, qu'on jette par petites portions dans un excès d'eau glacée. On rassemble à l'éther l'huile disséminée dans la masse liquide, on lave la solution éthérée à l'eau, on la sèche sur le sulfate de soude anhydre, on évapore l'éther, et on rectifie le résidu par deux distillations successives, qu'on effectue. la première dans le vide et la seconde à l'air libre.

On isole ainsi 9 gr. d'un liquide fortement aromatique, qui passe à 210-213° (corr.) sous la pression normale; $D_0^0 = 1{,}015$; $D_0^{15,5} = 1{,}001$; $n_D = 1{,}5647$ à 15°,5 (subst., 0gr,2488 — soit en centièmes, trouvé : H, 7.60; C, 80.54 — calculé : H, 7.46; C, 80.59).

2-Phényl-1-éthoxyéthylène (*ω-éthoxystyrolène*)
$C^6H^5-CH=CH(OC^2H^5)$.

En mettant à réagir, suivant le mode opératoire qui vient d'être décrit pour l'obtention du dérivé méthoxylé, 10 gr. de phénylacétylène avec une solution de 10 gr. de sodium dans 60 gr. d'alcool absolu (ébullition à reflux 24 heures), on isole finalement, par rectification, 10 gr. d'une huile incolore, aromatique, qui passe à 223-226° (corr.) sous la pression normale; $D_0^0 = 0{,}994$; D_0^{16} 0,9823;

(1) *Journ. Soc. phys. chim. R.*,
(2) *Lieb. Ann.*, 1899.

$n_D = 1,5514$ à 16° (subst, 0^{gr}.2216 — soit en centièmes, trouvé : H, 8.15; C, 80.16 — calculé : H, 8.10; C, 81.08).

L'hydrolyse a été effectuée en chauffant à reflux, pendant 4 heures, 5^{gr},50 de substance avec 50 gr. d'eau et 2^{gr},50 d'acide sulfurique. Le produit qui prend ainsi naissance distillait presque tout entier à 195-197° sous la pression normale; il recolorait très rapidement une solution de fuchsine préalablement décolorée par l'acide sulfureux, et réduisait immédiatement le nitrate d'argent ammoniacal. Ces caractères l'identifient avec l'aldéhyde phénylacétique C^6H^5-CH^2-CHO, dont il possède d'ailleurs l'odeur caractéristique de jacinthe.

2-Phényl-1-propoxyéthylène (*ω-propoxyéthylène*)
C^6H^5-CH=CH(OC^3H^7).

On traite à chaud, d'après la méthode ci-dessus décrite, 10 gr. de phénylacétylène par une solution de 10 gr. de sodium dans 100 gr. d'alcool propylique absolu; l'ébullition à été maintenue 24 h. On obtient 11 gr. d'une huile aromatique distillant à 238-241° (corr.) sous la pression normale; $D_0 = 0,978$; $D_0^{15,5} = 0,966$; $n_D = 1,542$ à 15°,5 (subst., 0^{gr},2030 — soit en centièmes, trouvé : H, 8.54; C, 80.84 — calculé : H, 8.64; C, 81.48).

2-Phényl-1-isobutoxyéthylène (*ω-isobutoxystyrolène*)
C^6H^5-CH=CH(OC^4H^9).

On a mis en œuvre 100 gr. d'alcool isobutylique, 10 gr. de sodium et 10 gr. de phénylacétylène (ébullition à reflux 24 h.). On obtient 13 gr. d'huile aromatique, dont la majeure partie passe, après rectification, à 248-251° (corr.) sous la pression normale; $D_0^0 = 0,958$; $D_0^{16} = 0,946$; $n_D = 1,5342$ à 16° (subst., 0^{gr},2435 soit en centièmes, trouvé : H, 8.69; C, 80.99 — calculé : H, 9.09; C, 81.81).

Observation générale. — Les quatre composés qui viennent d'être décrits [formule générale C^6H^5-CH=CH(OR)] possèdent des réfractions moléculaires supérieurss de 2 unités, en moyenne, aux valeurs théoriques, Je reviendrai plus tard sur cette anomalie, qui est à rapprocher de celle que nous ont déjà présentée les éthers éthyléniques β-oxyalcoylés R-C(OR')=CH-CO^2R', et des observations analogues qui avaient été faites antérieurement, pour des corps de structure similaire, par MM. Haller et Muller (1).

(1) *Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. **23**, p. 610; t. **25**, p. 709; t. **29**, p. 739.

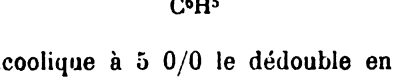
N° 90. — Produits de condensation des éthers cyanacétiques avec les éthers acylcyanacétiques ; par M. Ch. SCHMITT.

Au cours de plusieurs préparations de benzoylcyanacétate de méthyle suivant la méthode de M. A. Haller, lorsque nous prenions un excès de cyanacétate de méthyle et surtout lorsque nous maintenions le produit de la réaction au B.-M. quelque temps après l'élimination des dernières traces d'alcool méthylique, nous avons constaté en reprenant par l'eau la formation d'un produit insoluble dans l'eau, insoluble dans l'éther, fondant à 162° après plusieurs cristallisations dans l'alcool. Il donne à l'analyse les résultats suivants.

Analyses : (I) Subs., 0^{gr},2030 ; CO^2, 0^{gr},449 ; H^2O, 0^{gr},0862 — (II) Subst., 0^{gr},1211 ; CO^2, 0^{gr},2625 ; H^2O, 0^{gr},0507 — (III) Subst., 0^{gr},1103 ; CO^2, 0^{gr},240 ; H^2O, 0^{gr},0504 — (IV) Subst., 0^{gr},1505 ; N, 12^{cc},4 (H = 754 mm., t = 22°,5) — (V) Subst., 0^{gr},2159 ; N, 18^{cc},1 (H = 755 mm, t = 22°) — soit en centièmes : C, 60.01, 59.12 et 59.33 ; H, 4.71, 4.64 et 5.07 ; N, 9.09 et 9.33 ; ce qui assigne à ce dérivé la formule $C^{15}H^{14}O^5N^2$ qui demande : C, 59.60 ; H, 4.63 ; N, 9.28. — Il correspond à l'union sans doute par aldolisation d'une molécule de benzoylcyanacétate de méthyle et d'une molécule de cyanacétate de méthyle

$$C^6H^5COH=CCNCOOCH^3 + CH^2CNCOOCH^3 = C^{15}H^{14}O^5N^2.$$

Il est un des termes d'une série qui a été étudiée par Guinchant (1). Comme eux il ne se colore pas par le perchlorure de fer et ses solutions deviennent jaune vif par les alcalis. Sa formule de constitution doit être la suivante :



La potasse alcoolique à 5 0/0 le dédouble en cyanacétate de méthyle, benzoylcyanacétate de méthyle et acide benzoïque.

Le chlorure d'acétyle et le cyanacétate de méthyle dans les mêmes conditions (excès de cyanacétate et maintien quelque temps au B.-M. après le départ de tout l'alcool) nous ont conduit

(1) Guinchant, *C. R.*, 1896, t. 112 ; *Bull. Soc. chim.* (3), 1896, t. 15, p. 769.

à un corps fondant à 135° et qui résulte de l'union de deux molécules d'acétylcyanacétate à une molécule de cyanacétate

$$CH^2CNCOOCH^3 + 2CH^3COHCCNCOOCH^3 = C^{16}H^{19}N^3O^8.$$

Ce corps est peu soluble dans l'alcool, le chloroforme, l'acétone, il est insoluble dans les autres dissolvants. Il ne se colore ni par les alcalis, ni par le perchlorure de fer.

Analyses : (I) Subst., 0gr,1438 ; CO^2, 0gr,2665 ; H^2O, 0gr,681 — (II) Subst., 0gr,2779 ; CO^2, 0g,5099 ; H^2O, 0gr,127 — (III) Subst., 0gr,200 ; N, 20 cc. (H = 765 mm., $t = 21°$) — (IV) Subst., 0gr,2586 ; N, 25 cc. (H = 765 mm., $t = 20°$) — soit en centièmes, trouvé : C, 50.53 et 50.03 ; H, 5.26 et 5.07 ; N, 11.34 et 11.36 — calculé pour $C^{16}H^{19}N^3O^8$: C, 50.39 ; H, 4,98 ; N, 11,02. — La cryoscopie donnant de mauvais résultats par suite de la faible solubilité de ce composé, nous avons dû déterminer le poids moléculaire par la tonométrie : substance, 1gr,5380 ; poids d'acétone, 38gr,788 ; point d'ébullition de l'acétone, 56°,10 ; point d'ébullition de la dissolution, 56°,27 ; élévation du point d'ébullition, 0°,17 ; poids moléculaire trouvé, 391 ; calculé, 389.

Nous espérions dédoubler ce corps en acétylcyanacétate et cyanacétate par la potasse alcoolique, mais la décomposition est toujours plus complexe. A côté de cyanacétate de méthyle, d'acide acétique, nous avons trouvé de petites quantités d'un acide fondant entre 158 et 160° et répondant à la formule $C^{12}H^{14}N^2O^8$.

Analyses : (I) Subst., 0gr,284 ; CO^2, 0gr,474 ; H^2O, 0gr,114 — (II) Subst., 0gr,347 ; N, 27cc,5 (H = 754mm,4, $t = 16°$) — soit en centièmes : C, 45.51 ; H, 4.46 ; N, 9.14 — calculé pour $C^{12}H^{14}N^2O^8$: C, 45.85 ; H, 4.45 ; N, 8.91.

Il semble que le corps $C^{16}H^{19}N^3O^8$ ait vu saponifier par la potasse ses trois fonctions éthers et une fonction nitrile suivant la formule :

$$C^{16}H^{19}N^3O^8 + 6H^2O = C^{12}H^{14}N^2O^8 + CO^3HNH^4 + 3CH^4O.$$

La difficulté de limiter l'hydrolyse nous a empêché, jusqu'à présent, de préparer une quantité suffisante de ce corps pour en faire les sels. Nous y reviendrons plus tard.

N° 91. — Sur le produit de la combinaison de l'aldéhyde ortho-nitrobenzoïque avec le phénol en présence d'acide chlorhydrique ; par **MM. A. GUYOT** et **A. HALLER.**

On sait, d'après les travaux classiques de MM. E. et O. Fischer, et de M. O. Fischer, qu'en condensant les aldéhydes benzoïque et

o.-nitrobenzoïque avec de la diméthylaniline par l'intermédiaire d'agents déshydratants on obtient respectivement les leuco-dérivés du vert malachite ordinaire ou du même vert o.-nitré.

On a montré plus tard que la même réaction se produit lorsqu'on emploie comme agents de condensation les acides chlorhydrique ou sulfurique.

On sait aussi, d'après M. Dœbner, que le vert malachite prend naissance par action directe du trichlorure de benzyle sur la diméthylaniline.

Ce même savant a en outre montré qu'en faisant agir du trichlorure de benzyle sur les phénols on pouvait préparer les benzéines dont le type le plus simple est le benzaurine.

Dans le but de préparer de la benzaurine o.-nitrée, nous avons cherché à condenser, en présence de l'acide chlorhydrique, de l'aldéhyde o.-nitrobenzoïque avec le phénol ordinaire, mais la réaction, au lieu de s'effectuer suivant nos prévisions, a donné naissance à un tout autre dérivé (1). On opère de la façon suivante :

On dissout à 50°, 5 gr. d'aldéhyde o.-nitrobenzoïque dans 4 gr. de phénol et 25 cc. d'acide acétique cristallisable et on ajoute environ 5 cc. d'acide chlorhydrique concentré. Le mélange est chauffé au bain-marie. Bientôt apparaissent dans la liqueur des cristaux jaunes dont la quantité augmente rapidement.

Après 3 heures de chauffe, on obtient un magma cristallin qu'on essore et lave avec un peu d'alcool froid. Rendement 5 gr. environ.

Pour l'analyser, le produit a été recristallisé dans l'alcool bouillant puis séché à la température ordinaire. L'analyse a donné les chiffres suivants. Calculé pour la formule $C^{13}H^8NO^2Cl$: H, 3.25 ; C, 63.54 ; N, 5.70 ; Cl, 14.46 — trouvé : H, 3.39 et 3.40 ; C, 63.27 et 63.84 ; N, 6.15 ; Cl, 14.40.

La composition de ce corps répond exactement à la form. brute $C^{13}H^8NO^2Cl$, c'est-à-dire qu'il résulte de l'union de molécules égales d'aldéhyde o.-nitrée, de phénol et d'acide chlorhydrique avec départ de 2 molécules d'eau

$$C^6H^4\begin{cases}NO^2\\CHO\end{cases} + C^6H^5OH + HCl = C^{13}H^8NO^2Cl + 2H^2O.$$

(1) La réaction qui fait l'objet de cette note, ainsi que le produit qui se forme, ont été décrits dans un pli cacheté déposé à la Société chimique dans sa séance du 26 mars 1904. Un travail sur le même sujet de M. Karl Siebert, paru sous forme de thèse inaugurale à Marbourg, le 20 juillet 1903, nous a forcé à demander l'ouverture de notre pli et la publication de nos résultats.

Il fond au-dessus de 200° en se sublimant, et est soluble en jaune dans la potasse ou la soude aqueuse sans manifester de fluorescence. Il est également soluble en jaune dans l'alcool, mais si l'on ajoute à cette solution alcoolique une goutte d'alcali, elle acquiert une magnifique *fluorescence verte* comparable comme intensité et comme beauté à celle que fournit la fluorescéine.

Ses liqueurs alcooliques, additionnées d'une solution de nitrate d'argent dans l'alcool, puis d'une goutte d'ammoniaque donnent un abondant précipité cristallin rouge vermillon, soluble dans un excès d'ammoniaque et qui constitue vraisemblablement le sel d'argent correspondant. Cette réaction est très caractéristique.

Ether méthylique. — Chauffé en tube scellé à 100° avec de la potasse, de l'alcool méthylique et de l'iodure de méthyle, il fournit un éther méthylique, lequel prend également naissance quand on traite ses solutions alcalines par du sulfate neutre de méthyle.

Cet éther $C^{14}H^{10}NO^2Cl$ se présente sous la forme de longues aiguilles jaunes fondant à 144°. L'analyse de ce produit a donné les chiffres suivants. Calculé pour la formule $C^{14}H^{10}NO^2Cl$: H, 3.85; C, 64.74; N, 5.39; Cl, 13.68; trouvé : H, 4.03; C, 64.92; N, 5.48; Cl, 13.42.

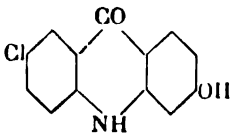
Le produit de condensation non méthylé, $C^{13}H^8NO^2Cl$, étant trop peu soluble dans les véhicules usuels pour qu'on ait pu en faire l'ébullioscopie ou la cryoscopie, on a fait cette détermination avec son éther méthylique qui est soluble dans le benzène. Le poids moléculaire fourni par la méthode ébullioscopique de Raoult a donné des résultats concordants avec le chiffre théorique.

Ether benzylique $C^{13}H^7ClNO^2C^7H^7$. — Les solutions alcalines du composé primitif chauffées avec du chlorure de benzyle donnent naissance à un dérivé benzylé qui cristallise en beaux cristaux fondant à 142°.

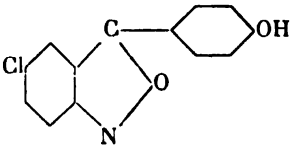
Éther benzoïque $C^{13}H^7ClNO^2C^7H^5O$. Le composé $C^{13}H^8ClNO^2$ agité, en présence de lessives alcalines, avec du chlorure de benzoyle fournit un dérivé benzoylé cristallisant en petits cristaux dont le point de fusion est situé vers 231°.

L'ensemble de ces dérivés constitue une preuve que la molécule $C^{13}H^8ClNO^2$ renferme encore une fonction phénolique. Nos études n'ayant pas été poussées plus loin, nous ne saurions encore nous prononcer sur sa constitution; nous ferons toutefois remarquer que les propriétés fluorescentes de ce composé, propriétés non signalées par M. Siebert, nous font plutôt pencher vers une acridone

que vers un dérivé de l'anthranile, comme le pense le savant allemand.



Oxyacridone chlorée.



Dérivé de l'anthranile.

Le fait de pouvoir être réduit en un dérivé amidé, alors que l'acridine résiste à l'action des agents réducteurs, ne nous paraît pas une preuve suffisante pour rejeter le schéma qui fait de ce corps une oxyacridone chlorée.

La présence dans les deux noyaux phényliques d'un groupement OH et de Cl, pourrait bien faciliter l'ouverture du noyau central sous l'influence des réducteurs.

Ajoutons qu'en essayant d'obtenir le nouveau composé soit par condensation de l'aldéhyde benzoïque avec le méta-nitrophénol et HCl, soit en faisant agir sur le phénol en solution acétique, l'acide orthonitrosobenzoïque et l'acide chlorhydrique, nous n'avons pas réussi à le préparer. Ce dernier résultat nous autorise à conclure que dans sa préparation, l'aldéhyde o.-nitrobenzoïque ne se transpose pas en acide o.-nitrosobenzoïque.

Notre intention n'est pas de continuer l'étude de cette réaction de l'aldéhyde o.-nitrobenzoïque sur les phénols, tant qu'elle sera l'objet de recherches de la part des élèves du laboratoire de M. le professeur Zincke de Marbourg.

N° 92. — Recherches expérimentales sur la distillation, par MM. Eug. CHARABOT et J. ROCHEROLLES.

Le phénomène de la distillation est l'objet, dans la pratique industrielle, de nombreuses et importantes applications. En particulier, l'un des procédés le plus généralement employés pour l'extraction des matières odorantes contenues dans les plantes consiste dans la distillation simultanée de ces matières et de l'eau.

En 1863, M. Berthelot (1) étudia le phénomène particulièrement intéressant de la distillation des liquides mélangés, et mit en lumière des faits fondamentaux. Il formula, entre autres conclusions, celles que voici : 1° deux corps bouillant simultanément se vaporisent suivant des rapports de poids déterminés par le produit

(1) Berthelot, *Ann. Chim. Phys.*, 4e série, t. 1, p. 384.

des densités de vapeurs multipliées par leurs tensions actuelles dans les conditions de l'expérience; 2° deux corps n'exerçant aucune action réciproque entrent simultanément en ébullition à la température à laquelle la somme de leurs tensions maxima fait équilibre à la pression qui s'exerce à la surface du liquide. Le cas de la distillation de deux substances non miscibles était ainsi nettement distingué.

MM. Isidore Pierre et Puchot (1) examinèrent spécialement ce cas, en 1871, et furent conduits à ces conclusions que, lorsqu'on soumet à la distillation simultanée deux substances non miscibles :

1° La température d'ébullition se maintient constante jusqu'à ce qu'il ne reste plus qu'une seule des deux substances dans l'appareil distillatoire;

2° Cette température d'ébullition des deux substances est toujours inférieure à celle du produit le plus volatil, c'est-à-dire, dans le cas de l'eau et d'un composé terpénique, inférieure à 100°;

3° Il existe, pour deux substances déterminées, un rapport constant entre les quantités de ces deux substances qui distillent simultanément, mais ce rapport varie avec la nature des produits soumis à la distillation.

Plus tard, M. Naumann (2) appliqua à la détermination des poids moléculaires une formule résumant l'une des conclusions de M. Berthelot (3) et donnant le rapport entre les poids P et P' de deux substances non miscibles distillant simultanément. Si M et M' sont les poids moléculaires respectifs des deux corps, F et F' leurs tensions de vapeur à la température à laquelle s'effectue la distillation, on aura :

$$\frac{P}{P'} = \frac{MF}{M'F'}.$$

Étant donnée l'importance industrielle de la distillation avec la vapeur d'eau, nous avons entrepris une série d'études sur cette question.

L'opération de la distillation simultanée de deux substances peut s'effectuer de deux façons nettement différentes : 1° *les deux substances sont chauffées dans un même appareil distillatoire où elles se disposent en deux couches superposées;* 2° *les deux substances étant contenues dans des vases différents, l'une d'elles est*

(1) Isidore Pierre et Puchot, *Ann. Chim. Phys.*, 4e série, t. **22**, p. 356; t. **23**. p. 145.

(2) Naumann, *D. ch. G.*, t. **10**, p. 1421.

(3) Berthelot, *loc. cit.*, p. 387

soumise à l'ébullition et ses vapeurs sont dirigées au sein de la seconde.

PREMIÈRE PARTIE

Occupons-nous tout d'abord du premier cas général, celui de la *distillation simultanée de deux substances non miscibles placées dans un même vase.*

Après avoir constaté expérimentalement qu'un accroissement de pression dans un appareil distillatoire peut avoir, dans un grand nombre de cas, pour effet d'augmenter sensiblement la quantité de substance qui distille en même temps qu'un poids déterminé d'eau, nous avons été amenés à rechercher l'explication de ce résultat. Pour cela nous avons étudié les variations subies par le rapport $\frac{P}{P'}$ lorsqu'on modifie la pression à la surface du liquide, c'est-à-dire lorsqu'on fait varier la température d'ébullition simultanée de l'eau et d'une substance non miscible à l'eau (1).

Parmi les diverses substances, il en est pour lesquelles le rapport $\frac{P}{P'}$ entre le poids de ces substances et le poids d'eau qui distillent simultanément est inférieur à l'unité, d'autres pour lesquelles ce rapport est supérieur à 1.

Examinons séparément ces deux cas :

1. *Substances pour lesquelles le rapport* $\frac{P}{P'}$ *est inférieur à l'unité.* — Nous citerons quelques exemples :

Le limonène $C^{10}H^{16}$ bout à 57°,5 sous 15 mm. de pression et à 176° sous 760 mm. On a donc : à 57°,5, $\frac{P}{P'} = \frac{136 \times 12}{18 \times 132,5} = 0,68$ et à 176°, $\frac{P}{P'} = \frac{136 \times 760}{18 \times 6880} = 0,84$.

On voit que le rapport $\frac{P}{P'}$ augmente avec la température.

De même pour le géraniol et l'eau, on trouve : à 110°, $\frac{P}{P'} = \frac{154 \times 10}{18 \times 1075} = 0,08$ et à 230°, $\frac{P}{P'} = \frac{154 \times 760}{18 \times 20926} = 0,31$.

1) On sait que cette température est celle à laquelle la somme des tensions de vapeurs des deux substances est égale à la pression qui s'exerce à la surface du liquide.

Pour le linalol et l'eau, on a : à 86°, $\frac{P}{P'} = 0{,}19$ et à 198°, $\frac{P}{P'} = 0{,}58$.

Dans le cas du citronnellol et de l'eau, on a : à 118°, $\frac{P}{P'} = 0{,}11$ et à 226°, $\frac{P}{P'} = 0{,}34$.

Pour la méthylhepténone et l'eau, on trouve : 0,94 à 84° et 0,97 à 168°. Il est intéressant de noter que, dans ce dernier exemple, la valeur du rapport $\frac{P}{P'}$ étant déjà très voisine de l'unité pour une température de 84°, ce rapport n'augmente que d'une façon insensible, malgré une élévation de température de 84° encore. Nous nous bornerons à ces exemples pour montrer que *le rapport entre le poids d'un corps et le poids d'eau qui distillent simultanément croît avec la température lorsqu'il s'agit d'un produit pour lequel ce rapport est inférieur à l'unité.*

Effectivement, nous avons pu vérifier cette loi par l'expérience en soumettant à la distillation, d'une part sous pression réduite, d'autre part sous pression normale, de l'eau et des substances non miscibles à l'eau. Nous indiquerons, pour fixer les idées, les résultats que nous avons obtenus en opérant avec le géraniol et l'eau, avec le linalol et l'eau.

Dans le premier cas (géraniol et eau) nous avons obtenu : 1° sous une pression variant entre 14 et 19 mm., 4^{gr},7 de géraniol pour 100 gr. d'eau $\left(\frac{P}{P'} = 0{,}047\right)$; 2° sous la pression normale, 5^{gr},9 de géraniol pour 100 gr. d'eau $\left(\frac{P}{P'} = 0{,}059\right)$.

Dans le second cas (linalol et eau) nous avons recueilli : 1° sous 200 mm. de pression, 13^{gr},2 de linalol pour 100 gr. d'eau $\left(\frac{P}{P'} = 0{,}13\right)$; 2° sous la pression normale, 22^{gr},3 de linalol pour 100 gr. d'eau $\left(\frac{P}{P'} = 0{,}22\right)$.

2. *Substances pour lesquelles le rapport* $\frac{P}{P'}$ *est supérieur à l'unité.* — Pour le pinène, $C^{10}H^{16}$, le calcul montre que le rapport $\frac{P}{P'}$ prend les valeurs suivantes : 3,30 à 0°; 2,49 à 10°; 1,95 à 20°; 1,66 à 30°; 1,51 à 40°; 1,39 à 50°; 1,37 à 60°; 1,32 à 70°;

1,30 à 80°; 1,30 à 100°; 1,30 à 120°; 1,29 à 140°; 1,25 à 160°; 1,14 à 200°.

Dans le cas de la benzine, C^6H^6, on trouve : 25 à 0°; 12,7 à 50°; 7,7 à 100°; 5,3 à 150°; 3,9 à 200°; 3,2 à 250°.

Poussons, pour quelques corps, le calcul jusqu'au voisinage de l'état critique. Dans le cas de l'isopentane, C^5H^{12}, $\frac{P}{P'} = 225{,}6$ à 0°; 28,2 à 100°, et, enfin, ce rapport prend des valeurs voisines de 10,9 lorsque la température est voisine de 188°, température critique de la substance.

Pour l'hexane normal, C^6H^{14}, on trouve 46,9 à 0°; 11,5 à 100°, et des valeurs voisines de 5 aux eovirons de l'état critique qui se manifeste à 235°.

Citons encore l'exemple du tétrachlorure de carbone, CCl^4, pour lequel $\frac{P}{P'}$ prend les valeurs : 61,7 à 0°; 14,2 à 100°, et une valeur voisine de 12 aux environs de 283°, température critique.

On voit que *le rapport entre le poids d'une substance et le poids d'eau qui distillent simultanément décroît lorsque la température augmente, s'il s'agit d'un corps pour lequel ce rapport est supérieur à l'unité.*

Nous avons soumis cette loi à diverses vérifications expérimentales. L'essence de térébenthine et l'eau, par exemple, ont distillé : sous 210 mm. de pression, dans la proportion de 123 gr. d'essence de térébenthine pour 100 gr. d'eau $\left(\frac{P}{P'} = 1{,}23\right)$; sous la pression normale, dans la proportion de 102 gr. de la première substance pour 100 gr. de la seconde $\left(\frac{P}{P'} = 1{,}02\right)$.

Conclusion de la première partie. — Les deux lois que nous venons de faire connaître peuvent être comprises dans l'énoncé général que voici : *dans la distillation simultanée de l'eau et d'un corps non miscible à l'eau, le rapport entre les poids des deux substances recueillies varie dans le sens qui le rapproche de l'unité, lorsque la température croît sans atteindre la température critique de l'une des deux substances.*

DEUXIÈME PARTIE

Passons maintenant au second cas général à examiner : *les deux substances sont contenues dans des vases différents; l'une*

d'elles est soumise à l'ébullition et ses vapeurs sont dirigées au sein de la seconde.

Ce cas se subdivise lui-même en deux autres que nous allons être conduits à passer en revue.

Nous supposerons, pour fixer les idées, que la *substance la plus volatile soit soumise à l'ébullition* et que ses vapeurs traversent la substance la moins volatile située dans un vase différent. D'ailleurs le dispositif inverse ne présente aucun intérêt, car l'opération a pour but de réaliser la distillation d'une substance à une température inférieure à son point d'ébullition, grâce au concours d'une autre substance plus volatile.

1. Si l'on maintient la substance traversée par la vapeur du corps le plus volatil à une température inférieure à celle à laquelle se produit l'ébullition simultanée des deux liquides, cette vapeur se condensera; nous aurons alors deux liquides superposés dont la température s'élèvera jusqu'à atteindre celle à laquelle la somme des tensions de vapeur des deux substances fera équilibre à la pression qui s'exerce à la surface du liquide. Et nous retomberons sur le premier cas envisagé, la vapeur de la substance la plus volatile émise dans le premier récipient apportant la chaleur nécessaire pour opérer le changement d'état.

Tout cela est bien confirmé par l'expérience suivante : nous avons soumis de l'eau à l'ébullition dans un premier ballon; nous avons amené sa vapeur au sein de 250 gr. d'essence de térébenthine contenus dans un second ballon, enfin nous avons condensé et recueilli les vapeurs issues de ce dernier ballon. La pression atmosphérique était de $746^{mm},5$ (point d'ébullition correspondant de l'eau : $99^{o},5$).

Le ballon dans lequel se trouve l'essence de térébenthine n'est chauffé que par la vapeur d'eau qui le traverse. Aussi, au début de l'expérience, cette vapeur se condense-t-elle intégralement, de sorte qu'il se forme deux couches de liquide dont la température est élevée graduellement. L'eau condensée et l'essence de térébenthine entrent simultanément en ébullition, le phénomène se manifestant par la production de bulles de vapeurs à la surface de séparation des deux liquides et par la constance de la température. Nous retombons sur le premier cas examiné dans ce mémoire. En effet, nous allons voir : 1° que l'ébullition simultanée se produit à la température à laquelle la somme des tensions des deux vapeurs fait équilibre à la pression exercée à la surface du liquide; 2° que le rapport entre les poids des deux substances distillant simultanément a bien la valeur indiquée par la formule de M. Naumann.

L'ébullition simultanée de l'eau et de l'essence de térébenthine s'est produite à 95°, température à laquelle correspondent les tensions maxima : 634 mm. pour l'eau, 113 mm. pour l'essence de térébenthine. Le total, 747 mm., de ces deux tensions est, on le voit, très voisin de la pression, $746^{mm},5$, qui s'exerce à la surface du liquide.

Le liquide passant à la distillation était ainsi composé :

Eau	$77^{gr},5$
Essence de térébenthine	90,5

Nous trouvons donc, pour le rapport entre le poids d'essence de térébenthine et le poids d'eau qui distillent simultanément, $\frac{P}{P'} = 1,2$; la formule de M. Naumann conduit à un nombre très voisin de celui-ci : 1,3.

Cette expérience justifie donc entièrement notre raisonnement *a priori*.

2. La température à laquelle on maintient la seconde substance (la moins volatile) est supérieure à la température à laquelle les deux corps entreraient simultanément en ébullition s'ils se trouvaient dans un même vase.

Examinons, par exemple, le cas où les deux substances sont l'eau et le géraniol. Nous avons montré, dans ce qui précède, que si l'on soumet à l'*ébullition simultanée* l'eau et le géraniol, le rapport entre le poids de géraniol et le poids d'eau qui distillent en même temps augmente lorsque la température augmente, autrement dit lorsque la pression qui s'exerce à la surface du liquide augmente aussi.

Voyons ce qui se passe si l'on fait varier la pression dans le cas que nous avons à examiner ici : l'eau est soumise à l'ébullition dans un premier ballon; sa vapeur traverse le géraniol placé dans un second ballon chauffé au-dessus de la température d'ébullition simultanée des deux substances.

Dans une première expérience l'eau a été soumise à l'ébullition, la pression régnant dans l'appareil étant de 23 mm.; le géraniol était chauffé par un bain-marie maintenu à 50° environ. La vapeur d'eau a traversé le second liquide sans se condenser et la température du mélange de vapeurs s'est maintenue à 42°. Le rapport entre le poids de géraniol et le poids d'eau recueillis a été $\frac{P}{P'} = 0,173$.

En opérant sous la pression normale et maintenant entre 110 et

120° un bain d'huile entourant le ballon qui contenait le géraniol, nous avons obtenu un mélange de vapeurs à la température de 100° et trouvé $\frac{P}{P'} = 0{,}052$.

Donc, contrairement à ce qui se produit lorsque les deux substances sont soumises à l'ébullition simultanée, le rapport $\frac{P}{P'}$ diminue considérablement quand la pression qui règne dans l'appareil augmente. En d'autres termes, il y a le plus grand intérêt, si l'on veut augmenter la quantité de géraniol qui distille en même temps qu'un poids donné d'eau, à réduire la pression dans l'appareil. Et de plus, se plaçant dans les conditions correspondant au cas examiné en ce moment, on peut arriver à obtenir pour le rapport $\frac{P}{P'}$ des valeurs dépassant notablement la limite supérieure qui peut être atteinte lorsque les deux corps sont soumis à l'*ébullition simultanée*. Cette observation présente pour la pratique une importance sur laquelle il serait superflu d'insister.

Ajoutons que le phénomène de la production des vapeurs mélangées, dans le cas dont nous nous occupons, ne se manifeste pas à une température constante. Nous montrerons plus loin que la température du mélange des vapeurs varie avec celle à laquelle on porte la seconde substance qui est ici le géraniol.

Donnons maintenant l'explication du phénomène, explication que nous justifierons ensuite par la méthode expérimentale. Pour simplifier le langage nous continuerons de supposer qu'il s'agit des deux substances suivantes : eau et géraniol; mais nous nous hâtons de faire remarquer que notre raisonnement gardera toute sa généralité.

La vapeur d'eau ne subira aucune condensation en arrivant au sein d'une masse de géraniol dont la température est supérieure à celle à laquelle les deux substances entrent *simultanément* en ébullition. Cette vapeur sera produite avec une tension égale à la pression qui règne dans l'appareil. D'autre part le corps moins volatil que l'eau, en présence d'un excès de liquide et en l'absence d'eau condensée, émettra des vapeurs saturantes. Ces vapeurs posséderont la tension φ correspondant à la température des vapeurs mélangées.

La condensation de ce mélange de vapeurs ne pouvant se produire dans l'appareil distillatoire aura lieu uniquement dans le réfrigérant, et, le mélange étant constamment renouvelé, le phé-

nomène sera continu. Le rapport entre les poids P et P′ des deux corps (géraniol et eau dans l'exemple choisi) que l'on condensera en même temps sera, avec une approximation suffisante, donné par la formule :

$$\frac{P}{P'} = \frac{M\varphi}{M'h},$$

dans laquelle M et M′ désignent les poids moléculaires des deux substances.

On voit que, pour deux corps déterminés, ce rapport augmente : 1° lorsque φ augmente ; 2° lorsque h diminue. Donc, en particulier dans le cas de la distillation d'une substance avec la vapeur d'eau, si l'on veut réaliser le passage d'une grande quantité de cette substance avec une faible masse d'eau, il faudra donner à φ une valeur suffisamment grande (évidemment inférieure à h qui correspond au point d'ébullition de la substance la moins volatile) ou bien donner à h une valeur suffisamment faible en opérant sous pression réduite.

Nous avons effectué toute une série d'expériences qui vérifient ces conclusions d'une façon aussi parfaite que possible. Ces expériences ont porté les unes sur l'eau et le géraniol, les autres sur l'eau et l'essence de térébenthine. Dans celles-ci les résultats ont été particulièrement voisins de ceux fournis par la théorie ; cela provient de ce que les calculs ont pu être basés sur la connaissance plus parfaite des tensions de vapeur aux diverses températures.

Dans toutes ces expériences l'eau était portée à l'ébullition dans un premier ballon et la vapeur amenée par un tube de verre au fond d'un autre ballon renfermant la seconde substance, géraniol ou essence de térébenthine. Ce second ballon était convenablement chauffé au bain-marie ou au bain d'huile à température constante. Les vapeurs étaient conduites dans un puissant réfrigérant et les liquides condensés étaient recueillis dans un flacon surmonté d'un serpentin entouré d'un manchon plein de glace. Des thermomètres donnaient la température t de la seconde substance, ainsi que celle θ des vapeurs ; un autre thermomètre permettait de constater l'invariabilité de la température T du bain-marie ou du bain d'huile qui chauffait le second ballon.

Avec le géraniol et l'eau, nous avons obtenu les résultats que voici :

1° En opérant sous la pression normale et maintenant le bain d'huile entre 110 et 120°, nous avons obtenu un mélange de

vapeurs à la température $\theta = 100°$ et trouvé, pour le rapport $\frac{P}{P'}$ du poids de géraniol au poids d'eau recueillis, la valeur 0,052. En appliquant la formule $\frac{P}{P'} = \frac{M\varphi}{M'h}$ (φ étant la tension maxima du géraniol correspondant à 100°), on trouve 0,068;

2° Dans une expérience faite sous la pression de 23 mm. en chauffant le géraniol avec un bain-marie à des températures comprises entre 40 et 60°, on a constaté que la température θ des vapeurs oscillait entre 36 et 48°, les variations se produisant en même temps que celles subies par la température du bain-marie.

Cela montre bien que le phénomène ne se manifeste pas ici, comme dans le premier cas général, à une température constante uniquement fonction de la pression.

Nous avons trouvé : $\frac{P}{P'} = 0{,}173$. La formule $\frac{P}{P'} = \frac{M\varphi}{M'h}$ (en prenant pour φ la tension du géraniol correspondant à la température moyenne $\theta = 42°$) conduit au nombre 0,176 très voisin de celui fourni par l'expérience;

3° Une troisième expérience a été effectuée sous la pression $h = 30$ mm. en chauffant le géraniol avec un bain-marie bouillant. Nous avons noté $\theta = 80°$ et trouvé $\frac{P}{P'} = 0{,}51$. Le calcul donne 0,72.

Ces expériences montrent bien que $\frac{P}{P'}$ augmente avec la température à laquelle on porte la seconde substance et aussi au fur et à mesure que diminue la pression dans l'appareil.

Des expériences plus méticuleuses ont été faites avec l'eau et l'essence de térébenthine :

1° En opérant sous la pression atmosphérique (746mm,5, point d'ébullition de l'eau : 99°,5) et chauffant à 140° le bain d'huile dans lequel plongeait le ballon renfermant l'essence de térébenthine, nous avons obtenu les résultats suivants :

Température t de l'essence de térébenthine.....	108°
Température θ du mélange de vapeurs.....	101°
Poids d'eau recueilli.....	61gr
Poids d'essence de térébenthine recueilli.....	100gr

On déduit $\frac{P}{P'} = 1{,}16$.

En remplaçant dans la formule $\frac{P}{P'} = \frac{M\varphi}{M'h}$ M et M' par leurs valeurs respectives 136 et 18, φ par le nombre qui mesure la ten-

sion maxima de l'essence de térébenthine à 101°, h par la valeur de la pression 746^{mm},5, on obtient $\frac{P}{P'} = 1{,}4$, nombre très voisin de celui fourni par l'expérience;

2° Sous la pression de 38 mm., le bain-marie étant maintenu à la température de 47°, le thermomètre plongeant dans l'essence de térébenthine marque invariablement 41°; la température des vapeurs est de 37°. Nous recueillons :

	gr
Eau	67,5
Essence de térébenthine	113,5

d'où $\frac{P}{P'} = 1{,}7$. Le calcul à l'aide de la formule $\frac{P}{P'} = \frac{M\varphi}{M'h}$ donne 1,9. Ces résultats sont donc tout à fait concordants;

3° Enfin, sous 22 mm. de pression avec un bain-marie à 61-63°, nous trouvons : 52-53° pour la température de l'essence de térébenthine, 48° pour la température des vapeurs; poids d'eau recueilli, 32 gr.; poids d'essence de térébenthine, 180 gr.; d'où $\frac{P}{P'} = 5{,}6$. La théorie donne $\frac{P}{P'} = 5{,}4$.

En résumé, les nombres fournis par la formule $\frac{P}{P'} = \frac{M\varphi}{M'h}$ concordent avec les résultats que donne l'expérience.

Il convient d'ajouter que dans aucun de nos essais correspondant au cas examiné en ce moment, nous n'avons observé la moindre condensation de vapeur d'eau dans le ballon renfermant la seconde substance.

Conclusions de la deuxième partie. — Les recherches dont nous venons d'exposer les résultats permettent, en particulier, de conduire méthodiquement l'opération de la distillation avec la vapeur d'eau. En ce qui concerne le cas où les deux substances sont contenues dans des vases différents et où l'une d'elles, soumise à l'ébullition, traverse à l'état de vapeurs la seconde substance, les principales conclusions qui se dégagent de notre étude sont les suivantes :

1° Si l'on maintient la substance traversée par la vapeur du corps le plus volatil à une température inférieure à la température à laquelle se produit l'ébullition simultanée des deux liquides, cette vapeur se condensera; on aura alors deux liquides non miscibles superposés et la vapeur qui arrivera fournira la chaleur nécessaire pour produire l'ébullition simultanée des deux substances. On retombera ainsi sur le cas examiné dans la première partie de notre mémoire;

2° Le phénomène prend une tournure toute différente lorsque la température à laquelle on maintient la substance (la moins volatile est supérieure à celle a laquelle les deux corps entreraient simultanément en ébullition s'ils se trouvaient dans un même vase. Dans ce cas la substance la plus notable seule entre en ébullition, les vapeurs émises par l'autre étant constamment entraînées. Nous nous trouvons en présence d'une expérience très intéréressante, en ce sens que l'on peut facilement faire varier entre des limites très étendues les proportions relatives de deux corps que l'on distille en même temps. *Le rapport* $\frac{P}{P'}$ *entre le poids de la substance la moins volatile et celui de la substance la plus volatile que l'on recueille simultanément augmente : 1° lorsque la température à laquelle on maintient la première substance croît; 2° lorsque la pression qui règne dans l'appareil décroît.* Ce rapport $\frac{P}{P'} = \frac{M\varphi}{M'h}$ (M et M' étant les poids moléculaires respectifs des deux corps, φ la tension maxima de la substance la moins volatile correspondant à la température des vapeurs, h la pression qui règne dans l'appareil).

On peut donc augmenter la valeur du rapport $\frac{P}{P'}$ de deux façons : 1° en augmentant la tension φ, sans atteindre toutefois la valeur h qui correspond à la température d'ébullition de la substance la moins volatile (1); 2° en réduisant la pression h, c'est-à-dire en faisant le vide dans l'appareil.

Il y a avantage à utiliser en même temps, dans les limites possibles, l'influence de ces deux facteurs de variabilité sur la valeur du rapport $\frac{P}{P'}$.

L'opération de la distillation des corps au moyen de la vapeur d'eau est une opération tout à fait courante dans l'industrie et dans les laboratoires. L'étude que nous en avons faite donne le moyen de préciser les conditions dans lesquelles elle doit être effectuée selon le but que l'on poursuit. Elle permet d'apporter aux procédés de la distillation de nombreux perfectionnements; en particulier, elle conduit à des applications nouvelles et avantageuses de la distillation dans le vide.

(1) Si l'on atteignait cette température, il n'y aurait en effet aucun intérêt à faire intervenir la vapeur de la substance la plus volatile pour effectuer la distillation de la substance la moins volatile.

20 Mai 1904 3e série, t. XXXI-XXXII, n° 10

BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

COMPRENANT

LE PROCÈS-VERBAL DES SÉANCES, LES MÉMOIRES

PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ

L'ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

PUBLIÉS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER

LA REVUE DES BREVETS, ETC.

COMMISSION D'IMPRESSION :

MM. G. ANDRÉ, V. AUGER, A. BÉHAL, G. BERTRAND, A. GAUTIER, M. HANRIOT, H. MOISSAN.

RÉDACTEURS :

MM. P. ADAM, V. AUGER, BLAISE, L. BOURGEOIS, L. BOUVEAULT, BURCKER, COPAUX, A. CORVISY, M. DELACRE, DESGREZ, J. DUPONT, FERNBACH, FREUNDLER, HÉBERT, LAMBLING, LESPIEAU, MARQUIS, F. REVERDIN, TH. SCHNEIDER, SIMON, VALEUR, VÈZES, WAHL, ED. WILLM.

Secrétaire de la rédaction : M. BÉHAL.

Ce numéro contient :

Procès-verbaux et Mémoires..... Tome XXXI, p. 545 à 656

Analyse des Travaux étrangers..... Tome XXXII, p. 593 à 610

Le *Bulletin* paraît en deux parties : **Mémoires — Travaux étrangers**, destinées à être, en fin d'année, classées et reliées séparément. Il est servi gratuitement à tous les membres de la Société.

Les personnes étrangères à la Société peuvent s'abonner aux prix suivants :

Un an : Paris, 30 fr. — Départements, 32 fr. — Union postale, 33 fr.

Périodicité bi-mensuelle (5 et 20 de chaque mois).

Les abonnements peuvent être pris aux bureaux de la Société, 8, rue Favart.

PARIS

MASSON ET Cie, EDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, Boulevard Saint-Germain (6e)

1904

GRANDS PRIX
PARIS 1889 & 1900

DE LAIRE & Cie

92, Rue Saint-Charles, PARIS

PRODUITS DE CHIMIE ORGANIQUE

USINES

92, Rue Saint-Charles et Quai des Moulineaux, 47

(PARIS) — (ISSY)

INSTRUMENTS DE PRÉCISION EN VERRE

G. BERLEMONT, CONSTRUCTEUR 11, rue Cujas — Paris.

Chargé des Cours du Travail du Verre à l'École de Physique et de Chimie et à la Faculté des Sciences de Paris

INSTALLATION TECHNIQUE DE LABORATOIRES SCIENTIFIQUES ET INDUSTRIELS

VERRERIE, TERRE, GRES, PORCELAINE, CHAUFFAGE. Téléphone

SOMMAIRE DU N° 10

Pages.

...aits des procès-verbaux des séances 545

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

...(G.). Sur la détermination du pouvoir calorifique des gaz de hauts fourneaux par l'obus ...lorimétrique 576
...(F.). Sur une méthode générale de synthèse des aldéhydes 585
...et René Locquin. Méthode générale de préparation des éthers acylacétiques et subs...ués 588
...(Léon). Dosage de l'azote 578
...(P.). Sur la méthode d'acylation en présence de pyridine 616
...(P.). Sur la méthode d'acylation en présence de pyridine (II). Application de la ...ridine à la préparation des dérivés amidés, symétriques et dissymétriques 621
...(P.). Sur l'isomérie de la dibenzanilide 629
...(Albert). Sur un arséniure de cadmium 568
...(H.). Sur l'éthylcarbylamine dibromée 605
...Sur les « argents colloïdaux 573
...(Paul). Sur l'érythrine 610
...(H.). Nouvelle méthode de fractionnement des terres cériques 570
...(René). Sur quelques homologues des éthers butyryl- et isovalérylacétiques 593
...(René). Sur quelques homologues des éthers caproyl- et isocaproylacétiques 595
...(René). Sur l'alcool isoamylique synthétique et l'alcool amylique du commerce 599
...(Louis). Sur quelques composés diazoamidés 641
...(Henri). Préparation et propriétés du césium-ammonium et du rubidium-ammonium 549
...(Henri). Action de l'acétylène sur le césium-ammonium et sur le rubidium-ammonium. ...éparation et propriétés des acétylures acétyléniques $C^2Cs^2.C^2H^2$, $C^2Rb^2.C^2H^2$ et des car...res de césium et de rubidium 551
...(Henri). Préparation des carbures et des acétylures acétyléniques par l'action du ...acétylène sur les hydrures alcalins et alcalino-terreux 556
...(Henri) et A. Kousnetzow. Sur un carbure double de chrome et de tungstène 562
...(Henri) et Wilhelm Manchot. Préparation et propriétés d'un siliciure de ruthénium 559
...(Maurice). Sur la glycérine normale du sang 653
...(L.) et W. Renard. Sur la diazo-aminofuchsine et la diazo-aminorosaniline 644
...(Étienne). Action de l'anhydride carbonique sur les métaux-ammoniums 565
...(Frédéric), Auguste Dresel et Ernest Delétra. Sur le chlorodinitrotoluène ...$C^6H^3ClNO^2NO^2$ 1.2.4.6 et le chlorotrinitrotoluène $C^6H.CH^3Cl(NO^2)^3$ 1.3.2.4.6 631
...(Frédéric) et Ernest Delétra. Dérivés chloronitrés et nitrés de la 4-oxy-2'.4'-dini...diphénylamine 633
...(E.). Sur la mannamine, nouvelle base dérivée du mannose 601
...(F.). Action du soufre sur les dérivés organomagnésiens des hydrocarbures aroma...ques dihalogénés dans le noyau 646
...(L.) et E. Derrien. Sur le dosage des chlorures dans l'urine 581

EXTRAITS DES MÉMOIRES FRANÇAIS.

...(A.). Courbes de dissociation 655
...(A.). Courbes de sublimation 655
...(A.). Courbes de pression des systèmes univariants qui comprennent une phase 656
...(Léon). Dosage des chlorates, bromates et iodates 656
...(H.). Sur la présence de l'aldéhyde formique dans l'air atmosphérique 656

VIENT DE PARAITRE :

La deuxième partie de la table du **Bulletin de la ...ociété chimique** de 1889 à 1898 (1171 pages), rédigée ...r Th. Schneider, ancien Secrétaire de la Rédaction ...*Bulletin de la Société chimique.*

Prix . . . . . **30 francs**

Pour les deux tables.

En vente chez MASSON ET Cie, Éditeurs

SUITE DU SOMMAIRE

ANALYSE DES TRAVAUX ÉTRANGERS.

Chimie générale.

ARRHENIUS (Svante) et Thorvald MADSEN. Application de la Chimie physique à l'étude des toxines et antitoxines.....

BECKMANN (Ernst). Sur la détermination des grandeurs moléculaires (VII).....

DENISON (R. B.). Contribution à la mesure directe des nombres de transport.....

FREUNDLICH (Herbert). Sur la précipitation des solutions colloïdales par les électrolytes.....

GIBBS (Josiah Willard).....

GRASSI (Ugo). Sur la théorie du courant résiduel.....

HAHN (Oskar). Contribution à l'étude thermodynamique du gaz à l'eau : l'équilibre $CO^2 + H^2 = CO + H^2O$.....

HUDSON (C. S.). Sur la multirotation du sucre de lait.....

KOHLRAUSCH (F.). Sur les solutions aqueuses saturées des sels peu solubles (1re partie). La conductibilité électrique.....

KUHL (Hans). Sur la cinétique du gaz tonnant à l'oxyde de carbone.....

LAUCHLAN (W. H. Mc.) Sur l'influence des sels sur la solubilité dans l'eau de l'hydrogène sulfuré, de l'iode et du brome.....

PREUNER (Gerhard). Les isothermes de la dissociation du soufre à 448°.....

RAMSAY (Sir William). Essai de détermination des quantités relatives de krypton et de xenon existant dans l'air atmosphérique.....

RAMSAY (Sir William) et Bertram D. STEELE. Densités de vapeur de quelques combinaisons organiques; essai de détermination précise des poids moléculaires.....

RICHARDS (Théodore William). Le point de congélation des solutions étendues.....

RIMBACH (E.) et Ph. SCHNEIDER. Sur l'action des combinaisons inorganiques sur le pouvoir rotatoire de l'acide quinique.....

RUER (Rudolf). Sur la dissolution électrolytique du platine par des courants alternatifs.....

RUSS (Rudolf). Sur les accélérations et ralentissements de réactions dans les réductions et oxydations électrolytiques.....

SCHEYE. Sur la démonstration de la loi d'intensité de l'énergétique, à partir du second principe de la thermodynamique.....

MASSON ET Cie, ÉDITEURS, 120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN, PARIS

Vient de paraître

L'EAU DE MER
MILIEU ORGANIQUE

CONSTANCE DU MILIEU MARIN ORIGINEL, COMME MILIEU VITAL DES CELLULES, A TRAVERS LA SÉRIE ANIMALE

PAR **René QUINTON**

Assistant du Laboratoire de Physiologie pathologique des Hautes-Études, au Collège de France.

Un volume grand in-8°, de VIII-504 pages . . . . . **15 fr**

L'ouvrage de M. R. Quinton est consacré à l'établissement d'une loi nouvelle, la *constance marine originelle*. Dans la première partie de son livre, M. R. Quinton montre l'origine aquatique, marine, du règne animal tout entier. Le travail est fait pour chaque groupe zoologique en particulier. Les premières cellules vivantes et celles dérivés par la suite tous les organismes animaux, ont été des cellules marines. Dans la seconde partie, l'auteur établit ce fait, complètement imprévu, à savoir qu'en certains organismes de plus en plus compliqués et indépendants, d'abord habitants de la mer, puis des eaux douces ou des terres, la vie animale a toujours tendu à maintenir, le plus possible, l'activité vitale maxima, les cellules composant chaque organisme dans un milieu marin. Il en résulte, selon l'expression même de l'auteur, que tout organisme, si haut que soit le rang qu'il occupe dans l'échelle zoologique, *est un véritable aquarium marin qui contient à vivre, dans les conditions aquatiques des origines, les cellules qui le constituent.*

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 22 AVRIL 1904.

Présidence de M. HALLER, *président.*

Le procès-verbal est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres non résidents :

M. HOLLANDE (Paul), pharmacien de 1re classe, à Chambéry;

M. le Dr GACON, pharmacien de 1re classe, 4, Cours-Morand, à Lyon;

M. MOREAU (Jules), licencié ès sciences, chimiste œnologue, à Belleville-sur-Saône (Rhône);

M. LAINVILLE (René), essayeur du commerce, 5, rue Bergeret, à Bayonne.

Sont proposés pour être membres résidents :

M. HERISSEY (Henri), pharmacien de 1re classe, 4, avenue de l'Observatoire, à Paris, présenté par MM. BÉHAL et BOUGAULT;

M. BRETEAU, pharmacien-major, 5, square du Croisic, présenté par MM. BRENANS et BOUGAULT;

M. ANDRÉ (Emile), interne à la Maternité, boulevard de Port-Royal, présenté par MM. MOUREU et DELÉPINE;

M. ALLARD, pharmacien, rue des Martyrs, présenté par MM. DELÉPINE et BÉHAL;

M. RENAUD (Jean-André), interne des hôpitaux, 74, boulevard Magenta, présenté par MM. BOUGAULT et BRUNEL;

M. CHARPENTIER, Établissements Poulenc frères, 31, rue Parmentier, à Ivry (centre), présenté par MM. FOURNEAU et MESLANS.

Sont proposés pour être membres non résidents :

M. BATAILLE (Pierre), à Pia (Pyrénées-Orientales), présenté par MM. POURET et BÉHAL;

M. Thomas (Paul), ingénieur chimiste, 7, rue de l'Amelier, à Avignon (Vaucluse), présenté par MM. Amic et Béhal;

M. Godfin, professeur au Lycée Faidherbe, 98, rue Barthélemy-Delespaul, à Lille, présenté par MM. Buisine et Lemoult;

M. Bonlez, chimiste à la Savonnerie Maubert, 90, rue Caumartin, à Lille, présenté par MM. Buisine et Lemoult;

M. Gauthier-Damien, chef des travaux à la Faculté des sciences de Clermont-Ferrand (Puy-de-Dôme), présenté par MM. Chavastelon et Béhal;

M. Atwater, professeur de physiologie à l'Université de Middletown (Conn.), présenté par MM. Duclaux et Bertrand.

La Société a reçu pour la bibliothèque :

La *Revue de métallurgie*, n° 3 (mémoires);

La *Revue générale de chimie pure et appliquée*, de Jaubert;

Les *Annales de la brasserie et de la distillerie*, de Fernbach;

Le *Bulletin scientifique et industriel de la maison Roure-Bertrand;*

Le *Bulletin mensuel de l'Association des docteurs en pharmacie;*

La *Bibliographie scientifique française;*

La *Revue médico-pharmaceutique*, de Pierre Apéry;

Les mémoires de la Société des sciences physiques et naturelles de Bordeaux;

Les procès-verbaux des séances de la Société des sciences physiques et naturelles de Bordeaux;

Observations pluviométriques et thermométriques faites dans le département de la Gironde, par M. Rayer;

On the structure of gold-leaf and the absorption spectrum of gold, par J. W. Mallet.

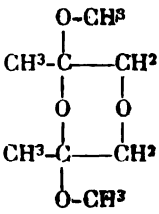
M. Valeur fait hommage à la Société d'un volume intitulé : *Chimie et toxicologie de l'arsenic et de ses composés* qu'il a fait éditer chez Joanin, 24, rue de Condé, à Paris.

M. Delépine fait hommage à la Société d'un volume intitulé : *Carbures métalliques*, édité chez Joanin, 24, rue de Condé.

M. Nicloux envoie une note *sur la glycérine normale du sang.*

M. Berger expose le résultat de ses recherches sur la vitesse de décomposition d'un mélange d'azotite de sodium et de chlorure d'ammonium.

M. Kling présente une note *sur le dimère de l'acétolate de méthyle* obtenu par l'action de CH^3OH sur le formiate d'acétol, il lui attribue la formule :



M. Hanriot, étudiant les solutions d'or colloïdal obtenues par Henrich en traitant le chlorure d'or par la pyrocatéchine, a pu précipiter ces solutions par les acides. Le précipité, devenu insoluble dans l'eau, a la propriété de se redissoudre dans les alcalis en régénérant les solutions primitives. Celles-ci précipitent par divers sels métalliques en donnant des composés complexes renfermant du métal précipitant. Enfin, l'analyse de l'or colloïdal précipité a montré que ce n'est pas de l'or métallique, mais un composé riche en or (91,5) uni à une matière organique.

M. R. Locquin expose les résultats généraux de ses recherches sur la nitrosation des éthers β-cétoniques α-substitués, opération qui est susceptible de donner, comme on le sait, des *isonitrosocétones* $\begin{matrix}R\text{-}CO\text{-}C\text{-}R'\\ \quad\quad\|\\ \quad\quad NOH\end{matrix}$ ou des *oximes homopyruviques* $\begin{matrix}R'\text{-}C\text{-}CO^2R''.\\ \|\\ NOH\end{matrix}$

On obtient les isonitrosocétones, ainsi qu'on l'a vu précédemment, lorsqu'on fait intervenir les agents nitrosants sur les acides β-cétoniques, *en solution neutre*, tandis qu'on obtient toujours des oximes pyruviques lorsqu'on nitrose *au sein de l'alcoolate de soude ou en liqueur acide.*

Il est particulièrement avantageux d'utiliser comme réactifs les éthers nitreux dans le premier cas et les cristaux des chambres de plomb au sein de l'acide sulfurique concentré et refroidi à 0° dans le second cas.

Les rendements en oximes homopyruviques ne sont alors jamais inférieurs à 85 0/0 de la théorie quel que soit le poids moléculaire considéré.

M. Locquin montre comment il est amené à attribuer le sens de la réaction *à la forme* que prend, suivant les cas, la molécule de la matière première : la nitrosation de la forme *cétonique* donnerait

les isonitrosocétones tandis que la nitrosation de la forme *énolique* donnerait les oximes homopyruviques.

Ces dernières traitées par l'alcool saturé de gaz chlorhydrique ou par le bioxyde d'azote ou mieux encore par l'acide nitreux, sont transformées plus ou moins facilement en éthers $R'-CO-CO^2R''$, homologues supérieurs des éthers pyruviques, dont on ne connaissait jusqu'à présent que les deux ou trois premiers termes.

Les détails expérimentaux seront publiés incessamment.

MM. Ch. Moureu et R. Delange, en faisant réagir l'éther de Kay sur les dérivés halogéno-magnésiens des carbures acétyléniques $R-C\equiv CMgX$ (conformément à la réaction que MM. Bodroux et Tschitschibabin ont fait connaître dernièrement pour une série de dérivés halogéno-magnésiens ordinaires R.MgX), ont obtenu, avec de bons rendements, les acétals des aldéhydes acétyléniques $R-C\equiv C-CHO$, que les auteurs avaient déjà préparés par l'action directe des éthers formiques sur les carbures sodés.

L'acétal phénylpropiolique $C^6H^5-C\equiv C-CH(OC^2H^5)^2$ distille à 144-145° sous 14 mm.

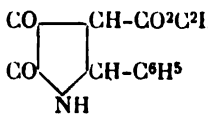
L'acétal amylpropiolique $C^5H^{11}-C\equiv C-CH(OC^2H^5)^2$ distille à 110° sous 11 mm.

L'acétal hexylpropiolique $C^6H^{13}-C\equiv C-CH(OC^2H^5)^2$ bout à 126-127° sous 12 mm. et l'aldéhyde correspondant à 90-92° sous 13 mm.

MM. L. J. Simon et A. Conduché ont condensé l'éther oxalacétitique avec les aldéhydes en présence d'ammoniaque. La réaction se passe entre une molécule d'éther, une molécule d'aldéhyde et deux d'ammoniaque. Par exemple avec l'aldéhyde benzylique on aurait :

$$CO^2C^2H^5-CH^2-CO-CO^2C^2H^5 + C^6H^5COH + 2NH^3 = C^2H^5OH + H^2O + C^{13}H^{13}NO^4-NH^3.$$

On obtient facilement la substance acide correspondant au sel ammoniacal ; d'après les recherches exécutées, cette substance serait un dérivé de la cétopyrrolidone carbonique



Cette substance a des propriétés acides analogues à celles de l'éther oxalacétique et fournit, comme lui, phénylhydrazone et oxime.

La réaction s'applique aux aldéhydes aromatiques et aux aldéhydes de la série grasse, (furfurol, aldéhydes nitrobenzylique, anisique, salicylique, vanilline, pipéronal, œnanthol, etc.). On peut remplacer dans la réaction l'ammoniaque par une base primaire, telle que la méthylamine ou l'aniline, mais non par une base secondaire.

Enfin avec les dérivés de substitution de l'éther oxalacétique, la réaction suit un autre cours.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 93. — Préparation et propriétés du césium-ammonium et du rubidium-ammonium; par M. Henri MOISSAN.

En poursuivant nos recherches sur de nouveaux composés du césium et du rubidium, nous avons pu préparer, après les hydrures de ces métaux (1) le césium-ammonium et le rubidium-ammonium, en fixer l'analyse et en étudier quelques propriétés.

Pour obtenir ces combinaisons nous avons fait arriver l'ammoniac liquéfié, au contact du métal brillant, passé au préalable à la filière dans un courant d'acide carbonique sec. Nous avons décrit précédemment l'appareil qui était employé dans ces recherches (2) nous n'avons donc pas à y revenir.

Césium-ammonium, — Cette préparation est assez délicate, parce que le césium, prenant feu en présence de l'air, ne peut être manié que dans un gaz inerte bien sec : acide carbonique ou hydrogène.

Lorsque le métal est placé dans le tube en U de notre appareil, le césium-ammonium se forme avec facilité. L'attaque se produit à la pression ordinaire dans une atmosphère de gaz ammoniac à la température de $+40°$. A partir de ce point et dès que l'on refroidit par un mélange d'acétone et d'acide carbonique, on voit se former en abondance un liquide bleu à reflets mordorés.

(1) H. Moissan, Sur les hydrures de rubidium et de césium (*Bull. Soc. chim.*, t. **20**, p. 444).

(2) H. Moissan, Préparation du lithium-ammonium, du calcium-ammonium et des amidures de lithium et de calcium (*Bull. Soc. chim.*, t. **21**, p. 904).

La couleur du césium-ammonium se rapproche de celle du laiton et est moins foncée que celle du sodammonium, ou du lithium-ammonium.

Le césium-ammonium est cristallin; s'il est projeté dans l'air, chaque parcelle prend feu et brûle avec une très belle incandescence.

Ce composé est très soluble dans l'ammoniac liquéfié avec lequel il donne une solution bleue à reflets mordorés, d'abord huileuse, qui grimpe très peu sur les parois du tube. Si l'on élève la température de cette solution de césium-ammonium, ou si l'on soumet le tube en U qui la renferme à l'action du vide, il y a dissociation, puis décomposition complète, et l'on obtient le métal césium sous forme de petits cristaux brillants qui tapissent les parois du tube. C'est une répétition, faite avec le césium, de l'expérience de Seely (1).

Analyse. — Les échantillons qui ont servi à faire l'analyse ont été préparés avec un poids déterminé de césium pesé dans une atmosphère d'hydrogène. Le césium a été ensuite transformé en métal-ammonium. On produisait enfin la décomposition de façon à obtenir un césium en très petits cristaux, qui était de nouveau attaqué par un excès d'ammoniac liquéfié. Puis, par distillation, on enlevait lentement l'ammoniac jusqu'à ce que l'on produise à la partie supérieure du métal-ammonium un petit anneau miroitant de césium qui indiquait que l'excès d'ammoniac avait été chassé.

Par suite de pesées successives on obtenait ainsi un métal-ammonium exempt d'un excès d'ammoniac. Cet artifice a été employé par M. Joannis, dans ses belles recherches sur les métaux-ammoniums (2). Nous avons trouvé ainsi les chiffres suivants, en prenant Cs = 132,5.

	1.	2.	Théorie pour NH^3,Cs.
Césium.....	89.30	88.96	88.62
Ammoniac.....	10.69	11.03	11.37

Rubidium-ammonium. — Ce composé s'obtient avec plus de facilité que le précédent, car le rubidium est plus maniable à l'air que le césium. A la température de — 75°, le rubidium n'est pas attaqué par l'ammoniac liquéfié; mais, aussitôt que la température s'élève de quelques degrés, la combinaison se produit et il se fait

(1) Seely, *Chem. News*, t. 23, p. 169.

(2) Joannis, *Comptes rendus*, t. 109, p. 900 et 965; t. 110, p. 258; t. 112, p. 387 et 392; t. 113, p. 795.

une solution bleue intense. La couleur de cette solution change avec la température; elle ne prend un ton mordoré que quand elle approche de — 20°. L'attaque du rubidium par le gaz ammoniac commence à — 3° à la pression d'une atmosphère.

C'est donc le point de décomposition du rubidium-ammonium dans une atmosphère de gaz ammoniac sous 760 mm. de pression.

Le rubidium-ammonium est, lui aussi, très soluble dans l'ammoniac liquéfié. Il grimpe moins que le sodammonium sur les parois du tube. Par départ d'ammoniac, il fournit un métal d'un blanc mat, ayant l'apparence de l'argent et cristallisé en petits prismes très brillants.

Analyse. — Elle a été faite par les procédés décrits plus haut et nous a fourni les chiffres suivants, en prenant Rb = 85,2.

	1.	2.	Théorie pour NH^3Rb.
Rubidium.....	84.52	83.55	83.36
Ammoniac.....	15.47	16.14	16.63

Nous avons utilisé ces solutions de césium-ammonium et de rubidium-ammonium dans l'ammoniac liquéfié à la préparation des carbures de césium et de rubidium ainsi qu'à celle des acétylures acétyléniques correspondants.

N° 94. — Action de l'acétylène sur le césium-ammonium et sur le rubidium-ammonium. Préparation et propriétés des acétylures acétyléniques $C^2Cs^2.C^2H^2$, $C^2Rb^2.C^2H^2$ et des carbures de césium et de rubidium; par **M. Henri MOISSAN.**

Nous avons démontré antérieurement qu'on pouvait obtenir les carbures de potassium, de sodium, de calcium et de lithium par l'action du gaz acétylène sur une solution du métal-ammonium dans l'ammoniac liquéfié. Nous n'avons eu qu'à appliquer cette méthode dont nous avons donné le détail au *Bulletin de la Société chimique* (1) pour obtenir les carbures de césium et de rubidium, et les dérivés acétyléniques de ces nouveaux composés.

Acétylure acétylénique de césium. — En faisant arriver courant de gaz acétylène sec au milieu de la solution bleue césium-ammonium dans l'ammoniac liquéfié, l'acétylène est immédiatement absorbé. La coloration disparaît lentement et un gaz se

(1) H. MOISSAN, Action de l'acétylène sur les métaux ammoniums (*Bull. Soc. chim.*, t. 21, p. 911).

dégage. Ce gaz est de l'éthylène, ainsi que nous nous en sommes assuré par ses propriétés et par son analyse eudiométrique.

La réaction en poids peut être exprimée par l'égalité suivante .

$$3C^2H^2 + 2NH^3Cs = C^2Cs^2.C^2H^2 + 2NH^3 + C^2H^4.$$

Cette hydrogénation de l'acétylène est donc en tous points comparable à celle que nous avons déjà mentionnée à propos de l'action de l'acétylène sur les autres métaux-ammoniums.

Cette réaction doit être rapprochée du dégagement d'éthylène qui se produit lorsque l'on fait passer de l'acétylène dans une solution de sulfate de protoxyde de chrome, hydrogénation indiquée par M. Berthelot.

Le composé blanc cristallin qui s'est formé dans notre réaction est soluble dans l'ammoniac liquide. On obtient ainsi un corps parfaitement défini répondant à la formule $C^2Cs^2.C^2H^2$ et qui est comparable aux composés de potassium et du sodium que nous avons préparés à l'état de pureté et dont l'existence a été indiquée pour la première fois par M. Berthelot (1).

Ce composé cristallin, transparent, d'aspect nacré, est un réducteur des plus énergiques, qui souvent nous fournira des réactions violentes. Il tombe au fond du benzène et du tétrachlorure de carbone sans les attaquer.

Cet acétylure acétylénique de césium fond vers 300° sans décomposition : il prend feu, à la température ordinaire, dans le fluor et dans le chlore. Il devient de suite incandescent au contact du brome et de la vapeur d'iode. Il en est de même avec le phosphore et l'arsenic légèrement chauffés.

Mélangé avec du silicium amorphe bien sec, il produit vers 400° une incandescence très vive. Il prend feu à froid dans le gaz acide chlorhydrique et dans le gaz acide sulfureux. Il n'est pas attaqué à la température ordinaire par le gaz acide carbonique, mais il le décompose avec incandescence à 300°.

Vers 100°, il brûle dans le bioxyde d'azote. Il réduit le bioxyde de plomb et l'oxyde de cuivre bien avant le rouge sombre; la réaction se fait avec incandescence et explosion. Enfin, au contact de l'acide sulfurique ou de l'acide nitrique monohydraté, il prend feu et brûle avec une flamme très vive.

Projeté dans l'eau froide, il la décompose comme fait le carbure de calcium avec un violent dégagement d'acétylène :

$$C^2Cs^2.C^2H^2 + 2H^2O = 2C^2H^2 + 2CsOH.$$

(1) Berthelot, *Ann. Chim. Phys.*, 4e série, t. 11, p. 385.

Analyse. — Son analyse, assez délicate, a été faite par les procédés que nous avons employés pour fixer la composition des acétylures acétyléniques de sodium, de potassium, de lithium et de calcium.

Les chiffres obtenus sont les suivants :

	1.	2.	Théorie pour C^2Cs^2, C^2H^2.
Césium	85.34	84.25	84.18
Carbone	14.06	14.53	15.18
Hydrogène	»	»	0.63

Acétylure acétylénique de rubidium. — Ce composé se prépare comme celui de césium; la réaction est identique avec dégagement d'éthylène et formation d'un composé bien cristallisé. De même que le césium et les autres métaux alcalins, cet acétylure acétylénique ne fournit pas de combinaison ammoniacale, tandis que nous avons démontré que le carbure de calcium donnait un composé plus complexe de formule :

$$C^2Ca.C^2H^2.4NH^3.$$

L'acétylure acétylénique de rubidium se présente en cristaux transparents très hygroscopiques qui fondent au-dessus de 300° en commençant à se décomposer. Ces cristaux nagent sur le tétrachlorure de carbone sans l'attaquer et tombent au fond de l'éther sans produire aucune réaction. A la température ordinaire, ce composé prend feu au contact du fluor, du chlore, du brome et de la vapeur d'iode. L'air sec est sans action sur cet acétylure. Il prend feu dans l'oxygène lorsqu'il est légèrement chauffé et devient incandescent en présence du soufre liquide. La combinaison se fait aussi avec incandescence au contact du phosphore et de l'arsenic légèrement chauffés. Par contre, et ceci le distingue du composé analogue du césium, il n'attaque pas le silicium et le bore amorphe vers 350°. Le bioxyde de plomb et l'oxyde de cuivre sont réduits avec incandescence à la même température : le premier fournit même une réaction explosive. Le bioxyde de manganèse est réduit dans les mêmes conditions avec incandescence.

L'acide carbonique froid n'est pas attaqué, mais pour peu qu'on élève sa température, la décomposition se produit avec une très vive incandescence. Au contact de l'acide sulfurique monohydraté, la décomposition se fait de suite avec une flamme très lumineuse. Quelques cristaux de ce composé, projetés sur une solution d'acide

chlorhydrique, deviennent incandescents et se déplacent vivement à la surface du liquide.

Composition. — 1° Nous l'avons déterminée par synthèse en faisant agir un excès d'acétylène sur un poids déterminé de rubidium transformé en métal-ammonium. De l'augmentation de poids, on déduisait la teneur en carbone. Nous avons obtenu ainsi les chiffres des colonnes 1 et 2.

2° L'analyse a été faite en pesant le rubidium, le transformant en acétylure acétylénique, puis en recueillant ensuite l'acétylène fourni par la destruction du composé en présence de l'eau. Ces résultats sont consignés dans les colonnes 3, 4 et 5 :

	1.	2.	3.	4.	5	Théorie pour C^2Rb^2, C^2H^2.
Rubidium.....	76.28	76.59	77.92	77.96	77.97	77.35
Carbone.....	22.77	22.46	21.23	21.19	21.18	21.73
Hydrogène.....	»	»	»	»	»	0.90

Carbure de césium. — En chauffant dans le vide l'acétylure acétylénique de césium, on remarque que sa dissociation commence vers la température de 50°, mais elle se fait très lentement, même en continuant à élever la température, et l'acétylène qui se dégage ne tarde pas à donner les produits de polymérisation mentionnés par M. Berthelot. Nous avons préféré alors porter rapidement cet acétylène dans le vide, pendant un instant, à une température voisine de 300°.

Dans ces conditions, les cristaux fondent, puis, par une légère élévation de température, la décomposition est brusque; de l'acétylène mélangé d'hydrogène se dégage, et il reste un feutrage de petites lamelles, ayant gardé la forme de l'acétylure acétylénique et légèrement coloré en marron par des traces de carbone. On obtient ainsi le carbure de césium C^2Cs^2.

Ce composé se présente en lamelles transparentes, à reflets légèrement mordorés, qui prennent feu à froid dans le fluor, dans le chlore, dans le brome et dans la vapeur d'iode. Légèrement chauffé en présence du bore et du silicium amorphe, il fournit une réaction énergique accompagnée d'une vive incandescence. Cette réaction n'était produite ni par le carbure de calcium, ni par le carbure de baryum ainsi que nous l'avons établi précédemment (1).

Le sesquioxyde de fer, très légèrement chauffé, est réduit avec incandescence.

(1) H. Moissan, *Le four électrique*, p. 295 et 303.

Le carbure de césium décompose l'eau froide avec dégagement d'acétylène pur et formation d'oxyde hydraté.

$$C^2Cs^2 + 2H^2O = C^2H^2 + 2CsOH.$$

Ce carbure prend feu au contact de l'acide nitrique monohydraté et d'une solution d'acide chlorhydrique.

Chauffé dans le vide, au-dessous du rouge sombre, il se dédouble en métal et en carbone amorphe.

Analyse. — Elle nous a fourni les proportions suivantes :

	1.	2.	Théorie pour C^2Cs^2.
Césium.....	92.40	92.30	91.72
Carbone.....	7.59	7.69	8.27

Carbure de rubidium. — Le carbure de rubidium a été préparé de la même façon que le carbure de césium. La décomposition lente de l'acétylure acétylénique de rubidium dans le vide peut même produire du carbone amorphe, du métal et des produits liquides de polymérisation de l'acétylène, sans que le carbure alcalin puisse être mis en évidence.

Au contraire, la décomposition brusque vers 300°, donne un carbure parfaitement défini.

Ce carbure, comme le précédent, prend feu à froid au contact du fluor, du chlore, du brome et de la vapeur d'iode. L'oxygène sec n'a pas d'action à froid. Le soufre liquide l'attaque avec incandescence; il en est de même pour le phosphore et l'arsenic, le silicium et le bore légèrement chauffés. L'oxyde de plomb est réduit vers 200° avec explosion et incandescence. Réaction identique pour l'oxyde de cuivre bien que la décomposition soit moins violente. Vers 400° les sesquioxydes de fer et de chrome sont réduits avec un grand dégagement de chaleur.

Les gaz acide carbonique, acide sulfureux, oxyde azotique ne l'attaquent pas à froid, mais produisent une décomposition avec vive incandescence pour peu que l'on élève la température. La réaction du gaz acide sulfureux différencie le carbure de l'acétylure acétylénique. Au rouge sombre l'oxyde de carbone est réduit lentement avec mise en liberté de carbone amorphe.

Le carbure de rubidium décompose l'eau froide avec dégagement rapide d'acétylène pur sans incandescence.

Au contraire, la décomposition d'une solution chlorhydrique, soit concentrée, soit étendue, se produit avec une vive incandes-

cence. Avec l'acide nitrique, si le carbure est en excès, la réaction devient explosive.

Une autre réaction curieuse nous a été fournie par ce carbure. Si l'on recouvre du carbure de rubidium avec un excès de petits cristaux de calcium et que l'on chauffe ce mélange dans le vide : le rubidium métallique est chassé et vient se condenser sous forme d'un miroir brillant, qui n'attaque pas le verre, sur la partie froide du tube.

Analyse. — Elle nous a fourni les proportions suivantes :

	1.	2.	Théorie pour C^2Rb^2.
Rubidium.....	87.12	87.62	87.67
Carbone.....	12.87	12.38	12 32

Conclusions. — En résumé, le césium et le rubidium peuvent fournir des carbures de formule C^2R^2, et des acétylures acétyléniques $C^2R^2.C^2H^2$ comparables aux dérivés des autres métaux alcalins.

Ces nouveaux carbures décomposent l'eau froide en donnant un alcali et un dégagement de gaz acétylène pur. Ils sont donc en tous points comparables au carbure de calcium et aux autres carbures alcalins. Ce sont des réducteurs très énergiques qui se combinent à froid à la plupart des métalloïdes avec un grand dégagement de chaleur et qui décomposent facilement les oxydes au-dessous du rouge sombre. Quant aux acétylures acétyléniques, ce sont de véritables corps explosifs qui, dans les phénomènes de réduction, fournissent des réactions très violentes.

N° 95. — Préparation des carbures et des acétylures acétyléniques par l'action du gaz acétylène sur les hydrures alcalins et alcalino-terreux ; par **M. Henri MOISSAN.**

Lorsque l'on fait arriver un courant de gaz acétylène sur de l'hydrure de potassium maintenu à la température de 100°, on constate facilement qu'une réaction bien nette se produit. L'hydrure, de blanc qu'il était, prend une couleur chamois et parfois, si la réaction se produit dans un courant de gaz rapide, une petite quantité de carbone peut être mise en liberté. Si on recueille le gaz acétylène qui a passé ou qui a séjourné sur cet hydrure, on peut établir avec facilité qu'il contient de l'hydrogène en le traitant par une solution de sous-chlorure de cuivre ammoniacal. Après séparation de l'acétylène, le gaz restant brûle avec une flamme

incolore, et sa combustion par l'oxygène, dans l'eudiomètre, indique qu'il est formé d'hydrogène pur.

L'état physique de l'hydrure exerce une certaine influence sur cette réaction. Il faut avoir soin de préparer ce composé sous forme d'une neige blanche produite par un feutrage de petits cristaux.

Même dans ces conditions, la réaction n'est pas complète, si l'on se contente de laisser l'acétylène au contact de l'hydrure pendant quelques instants. Nous avons alors disposé le tube à hydrure dans un manchon de métal traversé par un courant de vapeur d'eau pour maintenir l'appareil à une température constante de 100°. Puis au moyen d'un flacon renfermant le gaz acétylène sec, sous une pression que l'on pouvait faire varier à volonté, nous avons fait séjourner un volume déterminé d'acétylène au contact de l'hydrure.

On obtient ainsi une transformation complète de l'hydrure, après plusieurs heures, avec dégagement d'hydrogène.

Si l'on examine la substance restée dans le tube, après la réaction qui met de l'hydrogène en liberté, elle nous présente les caractères suivants : le composé est très hygroscopique ; il possède des propriétés réductrices très énergiques ; il se décompose au contact de l'eau froide en donnant de l'acétylène ; enfin, chauffé dans le vide, il dégage du gaz acétylène en laissant comme résidu du carbure de potassium.

Il s'est donc formé dans cette réaction un acétylure acétylénique de potassium dont l'existence a été indiquée antérieurement par M. Berthelot (1) et que nous avons préparé à l'état de pureté par l'action de l'acétylène sur les métaux ammoniums (2).

Pour établir l'égalité qui représente cette réaction chimique, nous avons chauffé pendant 7 heures, à la température de 100°, une quantité déterminée d'hydrure de potassium dans une atmosphère limitée d'acétylène. Nous avons recueilli 27 cc. d'hydrogène (le volume étant ramené à 0° et à 760 mm.). Après avoir fait le vide dans notre appareil, nous avons décomposé lentement par un excès de vapeur d'eau, le composé obtenu, et nous avons recueilli un volume de gaz acétylène pur de 25^{cc},5.

La réaction était donc complète ; il ne restait pas d'hydrure qui, par décomposition en présence de l'eau, nous aurait donné de l'hydrogène.

(1) Berthelot, *Ann. Chim. Phys.*, 4e série, 1866, t. 9, p. 385.

(2) H. Moissan, Action de l'acétylène sur les métaux ammoniums (*Bull. Soc. chim.*, t. 21, p. 911).

Le volume d'acétylène produit étant à peu de chose près égal au volume d'hydrogène recueilli, la réaction peut s'exprimer par l'égalité suivante :

$$2C^2H^2 + 2KH = C^2K^2.C^2H^2 + 2H^2.$$

Dans une autre expérience, nous avons fait réagir le gaz acétylène à 100° sur l'hydrure de potassium et nous avons recueilli 27cc,5 d'hydrogène. La décomposition du produit de l'expérience nous a donné 28cc,5 d'acétylène, ce qui vérifie bien la formule précédente.

Une troisième expérience, d'une durée de 1 h. 1/2, arrêtée avant la transformation complète de l'hydrure, nous a donné 22cc,2 d'hydrogène et le mélange restant dans le tube a dégagé par la vapeur d'eau 22cc,1 d'acétylène.

Nous avons poursuivi ces recherches avec d'autres hydrures, et parmi les nombreuses expériences que nous avons exécutées sur ce sujet nous citerons les suivantes : de l'hydrure de rubidium chauffé pendant 6 heures à 100°, dans une atmosphère d'acétylène, a donné 13 cc. d'hydrogène et l'acétylure acétylénique décomposé par l'eau nous a fourni 12cc,6 d'acétylène. Dans cette expérience, le titrage alcalimétrique du métal en solution a pu être exécuté ; il correspondait à 0gr,051, ce qui aurait donné avec l'eau 13cc,3 d'hydrogène.

Cette expérience vérifie bien la formule C^2R^2,C^2H^2 de l'acétylure acétylénique de rubidium dont nous avons indiqué l'existence et les propriétés dans un travail précédent (1).

Une autre expérience a été faite avec l'hydrure de césium. Nous avons chauffé pendant 5 heures, toujours à la température de 100°, de l'hydrure de césium dans du gaz acétylène, et nous avons recueilli 31 cc. d'hydrogène, tandis que l'acétylure acétylénique C^2Cs^2,C^2H^2 nous fournissait au contact de l'eau 30 cc. de gaz acétylène. La réaction de l'acétylène sur l'hydrure de césium se fait avec une grande facilité; elle est rapidement complète.

L'hydrure de sodium se prête moins bien que les précédents à cette décomposition.

La réaction cependant est identique. A la température de 100°, il y a encore mise en liberté d'hydrogène, et formation d'acétylure acétylénique, mais la réaction est incomplète dans les expériences

(1) H. Moissan, Préparation des acétylures acétyléniques de césium et de rubidium (*C. R.*, t. 127, p. 29).

qui, cependant, ont duré 14 heures. Il reste dans l'appareil un mélange d'acétylure et d'hydrure.

L'hydrure de calcium (1) chauffé 5 heures à la température de 100°, dans une atmosphère de gaz acétylène, nous a fourni de même un dégagement d'hydrogène pur et nous avons pu constater la formation d'un acétylure acétylénique de calcium qui, par dissociation, nous a donné du carbure de calcium.

Nous rappellerons que, dans des expériences précédentes, nous avons donné les principales propriétés de ces différents acétylures acétyléniques.

De l'ensemble de ces expériences, nous pouvons conclure qu'à la température de 100° les hydrures alcalins et alcalino-terreux réagissent sur le gaz acétylène en produisant des acétylures acétyléniques avec mise en liberté d'hydrogène. Cette réaction est importante parce qu'elle nous permet de passer, avec facilité et à basse température, des hydrures aux carbures; il suffit, en effet, de chauffer dans le vide l'acétylure acétylénique comme nous l'avons démontré précédemment, pour lui enlever, par dissociation, le groupement acétylène et obtenir le carbure correspondant.

Cette réaction nous conduit donc, en somme, à un nouveau procédé de préparation des carbures alcalins et alcalino-terreux.

A cette même température de 100°, l'éthylène et le méthane ne réagissent pas sur les différents hydrures alcalins.

N° 96. — Préparation et propriétés d'un siliciure de ruthénium; par MM. Henri MOISSAN et Wilhelm MANCHOT.

Lorsque l'on chauffe au four électrique un mélange de 1gr,5 de ruthénium en poudre et de 7 gr. de silicium cristallisé, placé dans une nacelle de charbon au milieu d'un tube de même substance, on obtient rapidement la fusion du mélange, puis la combinaison se produit; elle est accusée par un rapide dégagement de vapeur; enfin le liquide redevient tranquille et, à ce moment, on arrête l'expérience. Cette dernière ne demande pas plus de 2 à 3 minutes avec un courant de 600 amp. sous 110 volts. Au moment de la combinaison, une certaine quantité de métal a été volatilisée sous forme de vapeur brune. Il est important que le courant du four électrique soit très constant; sans quoi, les résultats ne sont pas comparables.

(1) H. Moissan, Préparation et propriétés de l'hydrure de calcium (*Bull. Soc. chim.*, t. 21, p. 876).

Cette expérience a été répétée plusieurs fois dans un creuset de charbon et a toujours donné les mêmes résultats.

On obtient, dans ces conditions, un culot métallique bien fondu et qui présente toujours le même aspect lorsqu'on fait varier le poids du silicium du simple au double. Cette substance est concassée réduite en poudre, puis traitée par une lessive de soude au bain-marie et ensuite, par un mélange d'acide fluorhydrique et d'acide nitrique. Il reste, après ces traitements, des cristaux blancs, brillants, mélangés à des quantités variables de carborundum que l'on peut séparer, grâce à leur différence de densité, au moyen de l'iodure de méthylène.

Le même composé peut être obtenu dans un état de pureté plus grand, en chauffant au four électrique, dans un creuset de charbon, un mélange de $1^{gr},5$ de ruthénium, 15 gr. de silicium et 5 gr. de cuivre. La réaction se produit alors avec plus de régularité à la température d'ébullition du siliciure de cuivre et, après le même traitement que précédemment, on obtient un siliciure de ruthénium très bien cristallisé, exempt de siliciure de carbone et répondant à la formule RuSi. Le rendement est d'environ 80 0/0 du poids du ruthénium mis en expérience (1).

Propriétés physiques. — Les cristaux que l'on prépare ainsi se présentent en prismes terminés par des pyramides, ou sous forme de dendrites à arêtes bien arrêtées. Ces cristaux très brillants possèdent une couleur blanche et un aspect métallique. Dans certaines préparations, nous avions obtenu une substance de couleur plus foncée, mais cela tenait à une oxydation superficielle. Ces derniers cristaux reprennent tout leur éclat dès qu'on les maintient quelques instants au contact de fluorhydrate de fluorure de potassium fondu.

Leur densité est de 5,40 à la température de $+4°$. L'action du silicium sur le ruthénium fournit donc un siliciure formé avec augmentation de volume. Ce siliciure de ruthénium est très dur. Il raye avec facilité le cristal de roche, la topaze et le rubis. Sa poussière est sans action sur une surface bien polie de diamant. Il est volatil au four électrique.

Propriétés chimiques. — Ce siliciure de ruthénium est un composé très stable. Cependant le fluor l'attaque à froid en produisant une vive incandescence. Le chlore l'attaque lentement et

(1) Lorsque l'on emploie dans cette préparation une quantité de cuivre plus grande, il se forme un autre siliciure moins riche en silicium, qui, légèrement chauffé, prend feu dans un courant de chlore.

incomplètement vers 500°. Mais au rouge, la combinaison se produit avec un dégagement de chaleur notable. Même à plus haute température, l'attaque n'est pas complète.

Les vapeurs de brome et d'iode réagissent lentement sur ce siliciure en poudre, à une température de 600°. La réaction est, en tous points, comparable à celle du chlore.

Brusquement chauffé, le siliciure de ruthénium brûle dans l'oxygène avec une belle incandescence. Du reste, les oxydants, tel que le chlorate de potassium en fusion, l'attaquent d'une façon progressive, mais sans incandescence. On perçoit en même temps l'odeur du peroxyde de ruthénium RuO^4. De même le bichromate de potassium en fusion l'attaque lentement.

La vapeur de soufre au rouge sombre décompose ce siliciure ; à la même température il est lentement attaqué par le sodium et le magnésium en fusion.

Le siliciure de ruthénium n'est pas attaqué par tous les acides à leur température d'ébullition, et le mélange d'acides nitrique et fluorhydrique, qui ne fournit aucune action à froid, ne réagit à chaud qu'avec une extrême lenteur.

La potasse et le carbonate de potassium fondus attaquent plus difficilement le siliciure que le métal. Il en est de même pour le mélange de ces composés avec l'azotate de potassium. Par contre, un mélange de bisulfate et d'azotate de potassium attaque lentement ce siliciure avec production de perruthénate.

On sait avec quelle facilité l'hypochlorite de potassium attaque le ruthénium. Cette solution n'exerce aucune action sur le siliciure. Cette stabilité du siliciure de ruthénium, soit en présence des hypochlorites alcalins, soit en présence d'un mélange d'acide nitrique et d'acide fluorhydrique démontre bien que notre nouveau composé ne renferme ni métal ni silicium libre.

Analyse. — Ce dosage est assez délicat. Pour attaquer le siliciure de ruthénium, nous avons employé un artifice indiqué par Joly dans ses belles recherches sur les composés de ce métal (1). Nous avons fait agir sur un poids déterminé de siliciure un mélange (bien exempt d'oxygène) de chlore sec en excès et d'oxyde de carbone. Il faut avoir soin de faire cette attaque au-dessous du rouge naissant pour que le chlorure anhydre sublimé ne soit pas trop difficile à détacher du verre. Le chlorure de silicium produit dans cette réaction est recueilli, transformé en silice et, du poids de cette dernière, il est facile de déduire le poids du silicium du com-

(1) A. Joly. Action du chlore sur le ruthénium (*C. R.*, 1892, t. 114, p. 291).

posé. Le mélange formé de chlorure de ruthénium et du résidu de siliciure non attaqué (résidu très faible lorsque l'attaque a été assez longue) est chauffé dans un courant d'hydrogène pour réduire le chlorure à l'état de métal, puis pesé après refroidissement dans une atmosphère d'acide carbonique. On reprend ensuite par une solution d'hypochlorite à chaud, qui dissout le ruthénium et laisse le résidu de siliciure. La différence entre les deux pesées donne le poids du ruthénium.

Dans la plupart de nos analyses, en partant de 0,2 de siliciure, l'attaque était complète après 1 h. 30. Nous avons obtenu ainsi les chiffres suivants :

	1.	2.	3.	4.	Théorie pour RuSi
Ruthénium.....	77.94	77.65	»	77.98	78.17
Silicium.....	»	20.17	22.10	21.03	21.83

Conclusions. — En résumé, à la température de fusion du ruthénium, ce métal se combine avec facilité au silicium pour donner un siliciure de formule RuSi de densité 5,40, parfaitement cristallisé, possédant une grande dureté et très stable en présence de la plupart des réactifs.

N° 97. — Sur un carbure double de chrome et de tungstène; par MM. Henri MOISSAN et A. KOUSNETZOW.

Nous ne connaissons jusqu'ici qu'un très petit nombre de carbures doubles métalliques.

MM. Carnot et Goutal (1) ont indiqué l'existence de plusieurs de ces composés dans les ferrochromes et dans les aciers.

D'autre part, à la suite de longues recherches publiées par l'un de nous sur les carbures métalliques (2), M. Williams nous a appris à préparer les carbures doubles de fer et de tungstène, de fer et de chrome, de fer et de manganèse (3).

En étudiant différents alliages de tungstène, nous avons eu l'occasion de préparer un carbure double de chrome et de tungstène

(1) Carnot et Goutal, Recherches sur l'état où se trouvent le silicium et le chrome dans les produits sidérurgiques (*C. R.*, 1898, t. 126, p. 1240); Recherches sur la constitution chimique des fontes et des aciers (*IVe Congrès de chimie appliquée*, t. 1, p. 418).

(2) H. Moissan, *Le four électrique*. G. Steinheil, 1897.

(3) P. Williams, Sur un carbure de fer et de tungstène (*C. R.*, t. 127, p. 410); Carbures doubles de fer et de chrome, de fer et de tungstène (*C. R.*, 1898, t. 127, p. 483).

que nous décrivons dans ce mémoire. Nous rappellerons tout d'abord qu'il existe différents carbures de chrome tels que Cr^4C — Cr^3C^2 et deux carbures de tungstène de formule Tu^2C et TuC.

Lorsque l'on prépare au four électrique un certain nombre d'alliages de tungstène et de chrome, en partant d'un mélange d'oxydes que l'on réduit par le charbon, on s'aperçoit que, si ces alliages ne renferment que de 20 à 36 0/0 de tungstène, ils sont assez facilement attaquables par l'acide chlorhydrique concentré. Dans ce cas, si l'on n'a pas employé un très grand excès de carbone, il reste toujours le même résidu cristallisé dont la composition constante répond à la formule d'un carbure double : $Tu^2C,3Cr^3C^2$.

Préparation. — Pour préparer ce carbure double, on chauffe au four électrique, dans un creuset de charbon, un mélange de 100 gr. de sesquioxyde de chrome, 45 d'acide tungstique et 30 gr. de coke de pétrole ou de charbon de sucre. La durée de la chauffe est de 5 minutes, et il est utile de ne pas employer un courant d'une trop grande intensité : 400 ampères sous 75 volts sont suffisants. Nous obtenons ainsi un culot d'apparence métallique, homogène et bien fondu, présentant dans sa cassure l'aspect de cristaux enchevêtrés.

Ce culot métallique est pulvérisé, puis traité à chaud par l'acide chlorhydrique; on lave à l'eau et l'on fait digérer ensuite avec une solution ammoniacale concentrée, de façon à dissoudre les parcelles d'acide tungstique qui peuvent se trouver comprises entre les lamelles cristallisées. Cette poudre est enfin lavée à l'eau et séchée.

Nous avons pu, en outre, préparer le même carbure double par une autre méthode. Nous fondons au four électrique, toujours en évitant autant que possible la vapeur de carbone de l'arc, un mélange de chrome et de tungstène métallique, additionné d'une petite quantité de charbon de sucre en présence d'un grand excès de cuivre. Nous avons employé les proportions suivantes : tungstène, $7^{gr},5$; chrome, 10 gr.; carbure, $0^{gr},2$; cuivre, 150 gr.. La masse est fondue rapidement dans un creuset de charbon, et l'on maintient le cuivre en ébullition pendant 1 ou 2 minutes. Après refroidissement, il reste dans le creuset un culot métallique homogène qui est attaqué par un excès d'acide nitrique et qui abandonne de petites géodes cristallines à aspect métallique qui sont formés du même carbure double :

$$Tu^2C.3Cr^3C^2.$$

Propriétés physiques. — Ce carbure double a une densité de 8,41 à 22°. Il se présente sous forme de grains cristallins gris, d'aspect métallique et très durs. Il raye en effet le quartz et la topaze avec la plus grande facilité. Sa poussière produit sur la surface bien polie d'un rubis très dur des stries profondes; il ne raye pas le diamant tendre, il n'est pas magnétique.

Propriétés chimiques. — Le carbure double de chrome et de tungstène est attaqué par le chlore gazeux vers 400°, il produit des chlorures chromique et tungstique et laisse un résidu de carbone amorphe; le brome, à la température de 500°, réagit beaucoup plus lentement et, à cette même température, l'iode n'exerce aucune action.

Chauffé sur la lame de platine dans l'air ou à la pointe du dard bleu du chalumeau à oxygène, sur un fragment de chaux vive, il ne présente aucun phénomène de combustion. Il se scorifie lentement à la surface dans la flamme du chalumeau.

Au rouge sombre, la vapeur de soufre n'exerce aucune action sur ce nouveau composé.

Il présente d'ailleurs une très grande stabilité et n'est attaqué ni par l'acide nitrique, ni par l'acide sulfurique, ni par les acides chlorhydrique ou fluorhydrique. L'eau régale n'a pas d'action sur lui et le mélange d'acide nitrique et d'acide fluorhydrique ne l'altère pas.

La potasse et les carbonates alcalins en fusion ne l'attaquent qu'avec une extrême lenteur. Mais, au contraire, une décomposition assez vive se produit lorsque l'on ajoute à ces composés de l'azotate de potassium ou de sodium. De même le chlorate de potassium en fusion le transforme rapidement en un mélange de chromate et de tungstate alcalin.

Une autre réaction assez curieuse nous est fournie par l'acide chlorhydrique gazeux au rouge sombre. Lorsque l'on chauffe ce carbure double dans une cloche courbe, au contact d'une atmosphère limitée d'acide chlorhydrique, ce dernier gaz est en partie décomposé; il se condense, au-dessus du carbure double, du protochlorure de chrome blanc, un peu plus loin du chlorure de tungstène marron, et l'on retrouve, mélangée à l'acide chlorhydrique, une notable quantité d'hydrogène et de méthane.

Analyse. — Ce carbure double a été attaqué dans un creuset de platine par un mélange de carbonate et d'azotate alcalin : une partie de carbonate de soude et huit parties de nitrate. Après refroidissement, la masse a été traitée par l'eau et acidifiée par

l'acide nitrique. Nous portons ensuite à l'ébullition et nous ajoutons quelques gouttes d'alcool pour réduire l'acide chromique à l'état de sel de chrome. La solution est ensuite exactement neutralisée par la potasse de façon que le tungstène et le chrome restent en solution. Le tungstène est alors séparé à l'état de tungstate mercureux. Dans le liquide filtré, on précipite le mercure par l'hydrogène sulfuré, puis, après une nouvelle filtration, le sel de chrome est ramené à l'état d'acide chromique au moyen du brome. Enfin, cet acide chromique, précipité en liqueur acétique par le nitrate mercureux, permet de doser le chrome sous forme de sesquioxyde.

Le dosage du carbone a été effectué de la façon suivante : 3 gr. de carbure ont été attaqués par le chlore sec, bien exempt d'oxygène, à la température du rouge sombre. Après refroidissement, la nacelle contenant le résidu de carbone a été chauffée dans un courant d'hydrogène sec, puis pesée. Cette nacelle a été disposée dans un tube de verre traversé par un courant d'oxygène pur. Le carbone est brûlé puis pesé sous forme d'acide carbonique. Ces différents dosages nous ont donné les chiffres suivants :

	1.	2.	3.	Théorie $Tu^2C,3Cr^3C^2$.
Chrome.....	50.93	51.27	»	51.11
Tungstène.....	39.61	39.68	»	39.80
Carbone.....	»	»	8.71	9.09

Conclusions. — En résumé, nous avons préparé par différents procédés un carbure double de chrome et de tungstène de formule $Tu^2C,3Cr^3C^2$. Ce carbure double est comparable aux composés analogues indiqués par MM. Carnot et Goutal dans les produits sidérurgiques. Sa densité est de 8,41. C'est un carbure très stable, inattaquable par les acides et par les principaux réactifs et remarquable par sa très grande dureté. Ce fait nous amène à penser que l'addition de tungstène aux aciers chromés pourrait peut-être donner naissance à ce composé et produire en même temps dans ces aciers des propriétés nouvelles et spéciales.

N° 98. — Action de l'anhydride carbonique sur les métaux-ammoniums; par M. Etienne RENGADE.

On sait que les métaux alcalins donnent avec l'ammoniac des combinaisons capables de réagir énergiquement, à basse température, sur un grand nombre de corps simples ou composés. Je rap-

pellerai les expériences de MM. Joannis (1), Hugot (2), Moissan (3). Je me suis proposé d'étudier l'action de l'anhydride carbonique ; on sait que ce gaz se combine directement à l'ammoniac pour former du carbamate d'ammonium ; je pensais que celui-ci serait décomposé par le sodium dissous dans l'ammoniac, en donnant du carbamate de sodium et un dégagement d'hydrogène, par une réaction analogue à celle du chlorure d'ammonium, étudiée par M. Moissan (4).

L'expérience a montré que cette décomposition n'avait pas lieu, probablement par suite de l'insolubilité complète du carbamate d'ammonium dans l'ammoniac. En revanche l'anhydride carbonique réagit facilement sur le sodammonium pour donner du carbamate de sodium, en même temps qu'il se dégage de l'hydrogène.

L'appareil que j'ai employé se composait d'un tube en U à robinets, communiquant d'une part, au moyen d'un robinet à trois voies, soit avec l'appareil à acide carbonique, soit avec le générateur à ammoniac ; d'autre part avec un manomètre et une trompe à mercure. L'ammoniac, préparé par l'action d'une lessive de soude sur le chlorure d'ammonium, était séché sur de la soude fondue, puis sur du sodium, et liquéfié une première fois sur le sodium, suivant le dispositif indiqué par M. Moissan. Le gaz carbonique, desséché sur de l'acide sulfurique et du chlorure de calcium, achevait de se dépouiller des dernières traces d'humidité sur des fils de sodium. Mais je m'étais assuré au préalable que cette dessiccation ne produisait pas de quantité sensible d'hydrogène, le gaz, traversant l'appareil avec une vitesse au moins égale à celle admise plus tard dans des expériences définitives, étant complètement absorbable par la potasse.

Le tube en U était rempli d'anhydride carbonique, puis taré. On y introduisait un morceau de fil de sodium bien brillant, dont une nouvelle pesée du tube donnait le poids. Puis on faisait le vide et, l'appareil étant plongé dans un mélange d'acétone et de neige carbonique, on y condensait de l'ammoniac jusqu'à ce que le métal alcalin fût complètement dissous.

Dans ces conditions, l'introduction de l'anhydride carbonique produit un précipité blanc de carbamate d'ammonium. Mais la so-

(1) Joannis, *Comptes rendus*, t. **113**, p. 795; t. **116**, p. 1370 et 1518; t. **118**, p. 713.

(2) Hugot, *Ann. Chim. Phys.*, 7e série, t. **21**.

(3) H. Moissan, *Comptes rendus*, t. **127**, p. 911; t. **132**, p. 510; t. **133**, p. 715 et 771.

(4) H. Moissan, *Comptes rendus*, t. **133**, p. 715.

lution ammoniacale n'est pas décolorée, même en prolongeant le contact.

Faisant alors le vide dans l'appareil, on volatilise l'ammoniac, en même temps du reste que l'on entraîne l'hydrogène qui aurait pu être introduit avec lui. On s'arrête quand il ne reste plus dans le tube qu'une pâte à reflets mordorés, formée de sodium-ammonium avec un petit excès d'ammoniac.

L'anhydride carbonique est introduit de nouveau. Les premières portions produisent encore du carbamate d'ammonium. Mais bientôt, l'excès d'ammoniac s'étant combiné, le métal ammonium réagit à son tour et est rapidement décoloré. La réaction ne se produit qu'au-dessus de — 60° environ. Si d'ailleurs on a soin de maintenir la température entre — 60° et — 50° jusqu'à ce que l'absorption soit terminée, on constate que le tube est rempli d'une matière parfaitement blanche. En extrayant les gaz au moyen de la trompe et absorbant l'excès d'acide carbonique par la potasse, il reste un volume d'hydrogène correspondant exactement à l'équation :

$$CO^2 + NH^3Na = NH^2CO^2Na + H.$$

Ainsi, avec 0^{gr},0635 de sodium, j'ai recueilli 33^{cc},7 d'hydrogène mesuré humide à 15° et sous 747 mm., ce qui correspond à 31 cc. à 0° sous 760 mm. La théorie indiquait 30^{cc},7.

Pour se débarrasser du carbamate d'ammonium formé au début de l'expérience, il suffit de chauffer le tube en U vers 50° en y maintenant le vide. Le sel ammoniacal se dissocie, et il ne reste que du carbamate de sodium pur. Le poids de sodium indiqué a donné 0^{gr},2270 de carbamate, la théorie demandait 0^{gr},229.

J'ai du reste fait l'analyse de ce produit en le dissolvant dans l'eau et déplaçant par l'acide sulfurique l'acide carbonique, que l'on recueille dans un tube à potasse en le balayant par un courant d'air purifié. La liqueur sulfurique est ensuite distillée avec un excès de potasse, l'ammoniaque recueillie dans l'acide chlorhydrique, et le chlorure d'ammonium évaporé à sec et pesé. J'ai ainsi obtenu 0^{gr},1205 d'acide carbonique et 0^{gr},1395 de chlorure d'ammonium, ce qui correspond à CO^2, 53,08; N, 16,20 au lieu de CO^2, 53,01 ; N, 16,87 0/0.

Mais si l'on répète l'expérience à une température moins basse, on constate que la matière formée présente une coloration grisâtre et que le volume d'hydrogène recueilli est beaucoup plus petit que ne l'indique l'équation précédente. Avec 0^{gr},0510 de sodium et en maintenant la température entre — 35° et — 25°, je n'ai recueilli que 6 cc. d'hydrogène au lieu de 23^{cc},6.

Ce déficit d'hydrogène en présence d'un métal alcalin et d'anhydride carbonique m'a conduit à rechercher s'il ne s'était pas produit un formiate. Le contenu du tube a été dissous dans l'eau, additionné d'un excès d'acide sulfurique et distillé. Le liquide recueilli, de réaction acide, réduisait le permanganate de potasse et l'azotate d'argent. Mis à bouillir avec un excès de carbonate de plomb, puis filtré et évaporé, il a laissé déposer de belles aiguilles blanches caractéristiques de formiate de plomb, ainsi que le vérifie du reste l'analyse : $0^{gr},1515$ de matière ont donné $0^{gr},0435$ d'acide carbonique et $0^{gr},0105$ d'eau ; $0^{gr},1740$ de matière ont donné $0^{gr},1770$ de sulfate de plomb. Ces nombres correspondent à H : 0,76 ; C : 7,80 ; Pb : 69,50. — Théorie H : 0,67 ; C : 8,10 ; Pb : 69,59 0/0.

En remplaçant le sodium par le potassium, qui reste combiné à l'ammoniac jusqu'à — 2° à la pression ordinaire (1), j'ai pu opérer à une température plus élevée et j'ai obtenu ainsi, entre — 10° et — 5°, de meilleurs rendements en formiate.

En résumé, l'anhydride carbonique réagit sur le sodammonium et le potassammonium. Au-dessous de — 50°, il se forme exclusivement le carbamate alcalin avec dégagement d'hydrogène. A une température moins basse, il se produit en même temps un formiate, aux dépens de l'hydrogène fourni par la première réaction.

Cette production de formiate par l'hydrogène naissant et l'anhydride carbonique, en présence d'un métal alcalin, rappelle la synthèse réalisée par M. Moissan (2) au moyen des hydrures alcalins et de l'anhydride carbonique.

(Institut de chimie appliquée, laboratoire de 1re année.)

N° 99. — Sur un arséniure de cadmium ; par M. Albert GRANGER.

Le cadmium chauffé dans la vapeur d'arsenic, entraînée par un courant de gaz inerte, se combine facilement avec cet élément. En opérant à la température que donne une bouteille à soufre, l'attaque est lente ; le métal perd sa couleur blanche, prend une teinte rougeâtre et se recouvre de cristaux ténus, qui forment soit une houppe cristalline, soit des groupes d'aiguilles très fines. Les cristaux sont très minces, aplatis, présentent l'éclat métallique et ont des reflets polychroïques.

(1) H. Moissan, *Comptes rendus*, t. 127, p. 687.
(2) H. Moissan, *Comptes rendus*, t. 134, p. 261.

Si l'on porte la température au rouge on obtient encore le même corps et, si le courant gazeux est rapide et la température suffisamment élevée, l'arséniure formé distille et vient cristalliser dans les parties froides du tube. La combinaison, dans ces conditions, se fait beaucoup plus rapidement. L'arséniure de cadmium peut donc distiller au rouge sans décomposition; il est donc, relativement à d'autres arséniures, assez stable.

L'arséniure de cadmium que nous avons préparé se présente sous forme de cristaux rougeâtres, brillants, formés d'octaèdres associés avec les faces du cube. Les mesures goniométriques ont donné pour $a'a'$ 70°29′ et pour $a'p$ 54°53′; le calcul exigeait 70°32′ et 54°44′. Le poids spécifique à 15° est 6,211. L'analyse a fourni les résultats suivants : Cd, 69.69; As, 30.47, nombres qui conduisent à la formule Cd^3As^2.

Cet arséniure correspond donc au phosphure de cadmium Cd^3P^2 décrit par Oppenheim (1), Renauld (2) et à l'arséniure de zinc Zn^3As^2, décrit par Descamps (3). Ce dernier expérimentateur a obtenu un arséniure Cd^3As sous forme de masse métallique fondue en réduisant l'arséniate de cadmium par le cyanure de potassium. Spring (4) a préparé, par compression à la presse hydraulique des deux éléments dans le rapport voulu, une masse noire, non transparente, à reflets métalliques, correspondant à Cd^3As^2.

Cet arséniure se distingue nettement de l'arséniure de cuivre Cu^3As^2, que j'ai précédemment décrit (5), et d'autres arséniures que j'ai l'intention de décrire ultérieurement, par sa stabilité sous l'influence de la chaleur. Peu de ces corps peuvent distiller sans décomposition; un simple coup de feu dans leur préparation provoque une destruction partielle.

L'action des réactifs généraux est celle qui se produit ordinairement avec les arséniures : attaque par les oxydants et les chlorurants.

L'analyse de ce corps m'a fait observer certains faits qui me semblent mériter d'être signalés. La séparation du cadmium et de l'arsenic, par précipitation de l'arsenic à l'état d'arséniate ammoniaco-magnésien, se fait mal en liqueur ammoniacale et tartrique, il y a entraînement de cadmium.

(1) *D. ch. G.*, 1872, p. 979.
(2) *Comptes rendus*, t. 76, p. 283; *Bull. Soc. chim.*, t. 19, p. 361.
(3) *Comptes rendus*, t. 86, p. 1006.
(4) *D. ch. G.*, t. 16, p. 324.
(5) *Comptes rendus*, t. 136, p. 1397.

Des essais de séparation en cherchant à utiliser la solubilité du sulfure de cadmium dans l'acide chlorhydrique n'ont pas été plus heureux. Le mieux est d'employer la méthode générale et de traiter la liqueur renfermant le cadmium et l'arsenic (liqueur azotique pas trop acide) par un excès d'ammoniaque, puis par l'acide sulfhydrique. Le cadmium se dépose à l'état de sulfure. Pour obtenir une filtration claire, il faut avoir soin de laisser d'abord le précipité bien se déposer à une chaleur douce et de ne pas laver, lors de la filtration, avec de l'eau pure. On commence avec de l'eau renfermant un sel ammoniacal et termine avec de l'eau contenant une trace d'acide chlorhydrique. Faute d'observer ces précautions on s'expose à avoir des filtrats troubles.

N° 100. — Nouvelle méthode de fractionnement des terres cériques; par M. H. LACOMBE.

Étant donné qu'il n'existe aucune méthode de séparation quantitative dans le groupe des terres rares, on ne peut avoir recours qu'à des méthodes de fractionnement pour effectuer la séparation des éléments simples composant cette importante série.

De toutes les méthodes employées, la cristallisation fractionnée des sels dans un solvant approprié a jusqu'ici donné les meilleurs résultats. Cette méthode générale est d'autant plus féconde que les sels employés présentent, d'un élément au suivant, les différences de solubilité les plus grandes. Or, ces différences sont en général plus considérables pour les sels doubles que pour les sels simples.

C'est ainsi qu'Auer von Welsbach (1), en 1885, en fractionnant les nitrates doubles ammoniacaux des terres du didyme, a réussi à séparer le lanthane du didyme et à dédoubler ce dernier en deux composants, le praséodyme à sels verts et le néodyme à sels roses. Cependant il arrive, lorsque l'on effectue cette séparation, que les fractions ne contenant plus sensiblement de lanthane, donnent des solutions sirupeuses, incristallisables même dans l'acide nitrique concentré. Auer recommande, dans ce cas, d'éliminer d'abord les terres yttriques qui se sont accumulées dans les dernières portions, par fusion des nitrates, de fractionner ensuite le néodyme brut obtenu à l'état de sel double sodique après y avoir mélangé une certaine proportion de lanthane pur, dont le rôle est d'entraîner les dernières traces de praséodyme. Étant

(1) *Mon. f. Ch.*, t. 6, p. 477.

données les difficultés relativement grandes que présente la préparation du lanthane pur, l'addition de ce corps dans le néodyme peut sembler assez audacieuse, et les chimistes qui ont préparé des terres rares à l'état de pureté sont assez peu disposés, en général, à remélanger entre elles des substances obtenues au prix de tant de difficultés et de labeur.

Plus récemment, Demarçay (2) a donné une excellente méthode de séparation du samarium d'avec le néodyme par cristallisation fractionnée des nitrates doubles magnésiens dans l'acide nitrique concentré. Cette méthode permet de débarrasser facilement les terres cériques proprement dites des terres yttriques depuis l'yttrium jusqu'au samarium inclus. Elle peut être substituée avec un avantage considérable à la méthode des fusions ignées, préconisée par Auer. Cependant les nitrates doubles de magnésium se prêtent mal à la séparation des composants de l'ancien didyme.

En conséquence, j'ai cherché, pour obtenir une séparation plus aisée, un sel dont la solubilité fût moins grande que celle des nitrates doubles alcalins et plus grande que celle des nitrates doubles de magnésium. Le nitrate double de manganèse correspondant au type $2Di(NO^3)^3 + 3Mn(NO^3)^2 + 24H^2O$, est celui qui m'a donné les meilleurs résultats. Mes expériences ont porté successivement sur des terres riches en néodyme et sur des terres riches en praséodyme.

Dans les deux cas, les nitrates doubles de didyme et de manganèse se fractionnent mieux dans l'acide nitrique de densité 1,3. La proportion des eaux-mères doit être maintenue sensiblement constante et en quantité toujours très faible par rapport aux cristaux. Pendant les concentrations, on observe parfois une légère décomposition du nitrate de manganèse avec formation de peroxyde brun. Il suffit, dans ce cas, d'ajouter quelques gouttes d'acide nitrique fumant dans la liqueur chaude pour qu'elle s'éclaircisse immédiatement par réduction du peroxyde de manganèse, qui se dissout alors instantanément. Pour éviter la sursaturation et provoquer une cristallisation lente, il est bon d'amorcer les cristaux avec un germe de nitrate double de bismuth et de manganèse, sel isomorphe avec ceux des terres rares.

Terres riches en néodyme. — Du jour au lendemain, j'ai obtenu trois fractions consécutives. Les eaux-mères de la fraction 3 présentaient un spectre d'absorption intense du samarium et très

(2) *Comptes rendus*, 1900, t. 130 p. 1019.

faiblement la bande ($\lambda = 525$) caractéristique du néodyme. Le samarium ainsi obtenu était donc sensiblement pur. La proportion de néodyme pouvant se révéler à l'absorption, dans les mêmes conditions, étant dans l'ordre de grandeur du millième.

Cette séparation du samarium est encore plus rapide et plus nette que celle proposée par Demarcay. Elle permet de séparer aussi aisément le samarium du néodyme que l'emploi des azotites doubles permet de séparer, par exemple le nickel du cobalt

Après avoir ainsi éliminé le samarium, j'ai continué le fractionnement de manière à obtenir huit fractions consécutives. Les six premières présentaient nettement les bandes du praséodyme. Les cristaux de la septième fraction dissous dans leur eau de cristallisation et examinés sous une épaisseur de six centimètres laissaient à peine percevoir les bandes bleues caractéristiques de cet élément, alors que les très faibles bandes bleues du néodyme étaient extrêmement nettes. La huitième fraction était exempte de praséodyme et son oxyde bleu de ciel.

Terres riches en praséodyme. — Ce fractionnement a été poursuivi jusqu'à ce que l'on obtienne dix fractions. La première était franchement verte. La coloration propre du praséodym emasquant celle du manganèse. Les suivantes présentaient une teinte indécise, et les dernières avaient la coloration carmin caractéristique de ces sels de néodyme. La fraction 1 ne révélait à l'absorption aucune trace des bandes de néodyme. Le fractionnement poursuivi en éliminant successivement les fractions de tête qui ne renfermaient plus de néodyme et les fractions de queue qui ne renfermaient plus de praséodyme. Après trois cents séries de cristallisations, la proportion des fractions intermédiaires était réduite à tel point que le fractionnement ne pouvait plus être poursuivi. C'est à ma connaissance la première fois que dans une séparation de néodyme et de praséodyme la proportion des fractions intermédiaires a pu être rendue négligable par rapport aux proportions des éléments séparés aux deux extrémités du fractionnement.

La petite quantité de lanthane que contenaient mes terres s'était accumulée dans les toutes premières fractions.

J'ai appliqué de nouveau cette méthode à des terres contenant beaucoup de lanthane et quelque peu de didyme; avec cinq fractions seulement, j'avais éliminé complètement le didyme des trois premières fractions.

Je ne suis pas en mesure de me prononcer en toute rigueur sur

la valeur de la méthode au point de vue de la séparation du praséodyme et du lanthane. Toutefois j'ai observé qu'elle pouvait être effectuée.

En résumé, la méthode que je propose permet d'éliminer le samarium plus rapidement encore que la méthode de Demarcay et présente des avantages incontestables sur la méthode Auer, quant à la séparation du néodyme et du praséodyme, puisqu'elle permet de réduire les portions intermédiaires entre ces deux éléments à des quantités très faibles par rapport aux éléments obtenus à l'état de pureté.

N° 101. — Sur les « argents colloïdaux »; par M. HANRIOT.

Dans une note précédente [*Bull. Soc. chim.* (3), t. **29**, p. 814], j'ai montré que les différentes substances que l'on a décrites comme de l'argent colloïdal constituent autant d'espèces chimiques distinctes, qu'elles n'ont ni la composition ni les propriétés de l'argent; de plus, leur solubilité dans les alcalis, leur précipitation de ces solutions par les acides m'a conduit à les envisager comme des composés acides dans lesquels l'argent ferait partie du radical électropositif.

Dans une note récente [*Bull.* (3), t. **31**, p. 13], M. Chassevant combat cette interprétation et envisage l'argent colloïdal, non comme un composé distinct, non même « comme un état allotropique spécial de l'argent; admettant que les particules fines d'argent qui n'ont pu se conglomérer au moment de leur production sont restées à l'état libre dans la solution ». Quant aux réactions par lesquelles j'ai établi la fonction acide de ces composés, M. Chassevant les envisage comme « une propriété commune à toutes les *molécules physiques* des colloïdes, bien connue de tous ceux qui ont manipulé les substances colloïdales, quelles que soient leurs fonctions chimiques et leurs constitutions ».

Il n'est pas exact que les propriétés des substances colloïdales ne dépendent que de leur structure physique. Que les corps soient cristallins ou amorphes, leurs réactions sont en relation avec leurs fonctions chimiques comme nous allons le voir. Ainsi, d'après M. Chassevant, la solubilité dans les alcalis appartient à toutes les molécules physiques des colloïdes. Est-ce que l'oxyde de fer, l'amidon, le sulfure de zinc, qui sont nettement des colloïdes, sont solubles dans les alcalis? L'alumine qui est soluble dans la potasse avec laquelle elle forme une combinaison définie, est insoluble dans l'ammoniaque qui est cependant un alcali, ainsi que

dans le carbonate de potassium, parce que sa fonction acide est trop faible pour déplacer l'acide carbonique. Donc, la solubilité dans les alcalis ne saurait être envisagée comme une réaction de la « molécule physique des colloïdes ».

Il en est de même de la précipitation de ces solutions par un acide, l'acide acétique par exemple. Les solutions d'amidon, de dextrine, de tannin, d'albumine, la solution chlorhydrique de silice, ne précipitent pas par l'acide acétique, tandis que la solution alcaline de silice, celle de globuline, celle d'alumine dans la potasse, précipitent par les acides dilués, et c'est parce que ces corps sont déplaçables par les acides dilués de leurs combinaisons avec les alcalis, que l'on reconnaît un caractère acide.

Restent donc comme réactions de la molécule physique les précipitations « dites physiques » par les sels neutres. Celles-ci consistent dans la précipitation par un sel neutre de colloïde inaltéré, le sel neutre servant seulement de déplaçant, sans modifier la constitution chimique du colloïde. C'est ainsi que le sulfate d'ammoniaque précipite l'albumine de ses solutions, que le nitrate de soude précipite le sulfure stannique. Les précipités paraissent identiques avec les corps primitivement mis en solution. Il est certain que les précipitations par les sels neutres se retrouvent chez la plupart des colloïdes, mais elles ne sont même pas une caractéristique de cet état; ainsi, le chlorure de sodium précipite une solution de stéarate de soude, corps cristallisé, tandis qu'il ne précipite pas une solution d'albumine, corps éminemment colloïde. On se sert même couramment de la précipitation par les sels neutres pour séparer les uns des autres différents colloïdes, notamment les diverses matières albuminoïdes du sérum. Si donc cette précipitation était en rapport avec la molécule physique du colloïde, tous les corps de ce groupe devraient précipiter par les mêmes réactifs, ce qui n'est pas.

J'ajouterai qu'un grand nombre de substances longtemps considérées comme des colloïdes ont pu être obtenues cristallisées, certaines albumines notamment; il n'y a donc aucune raison d'établir une délimitation tranchée entre les colloïdes et les cristalloïdes.

Revenons maintenant à l'argent colloïdal.

J'ai établi que les diverses formes que l'on envisage comme de l'argent colloïdal étaient autant d'espèces chimiques distinctes. M. Chassevant n'a apporté aucun argument contre ce fait; au contraire, il nous indique que l'argent qu'il a préparé (procédé C. Lea) est soluble dans un excès d'acide acétique. L'acide collar-

golique et l'acide silicargolique y sont complètement insolubles ; c'est donc un caractère de plus qui distingue ces corps.

2° J'ai admis que les « impuretés » renfermées dans l'argent colloïdal faisaient partie intégrante de la molécule et ne pouvaient en être séparées. Or, dans une deuxième note de M. Chassevant intitulée : *Préparation et propriétés de l'argent colloïdal pur*, nous voyons que cet argent *pur* renferme à quelques centièmes près le chiffre trouvé par C. Lea, soit 96.59 d'argent. Cet argent colloïdal pur renferme donc 3.41 0/0 de matières étrangères. C'est précisément à cause de l'impossibilité d'enlever ces substances sans détruire l'argent colloïdal, que j'ai admis qu'elles faisaient partie intégrante de la molécule.

Il importe encore de remarquer que les propriétés de ces corps diffèrent de celles de l'argent métallique. Ainsi, le mercure métallique ne dissout pas le collargol, tandis que l'on sait avec quelle facilité il attaque l'argent. Inversement, le collargol est dissous et décoloré instantanément par le cyanure de potassium qui est sans action sur l'argent métallique. Nous ne pouvons donc envisager ces corps comme étant de l'argent, puisqu'ils n'en ont ni la composition ni les propriétés.

Reste à savoir si le caractère acide que j'ai constaté dans ces composés doit être maintenu. Quand je précipite par du nitrate de sodium une solution de collargol, il se forme un précipité noir, qui, essoré, se redissout dans l'eau en reproduisant la solution primitive. Il s'agit donc bien ici d'une précipitation physique. Mais quand, dans la même solution de collargol je verse de l'acide acétique, j'obtiens encore un précipité noir, mais celui-ci n'est plus le collargol primitif. Il a perdu la propriété de se dissoudre dans l'eau, même après que tout l'acide précipitant a été enlevé par lavage. Au contraire, il se dissout aisément dans les alcalis, (potasse, carbonate de soude, ammoniaque), en reproduisant tous les caractères des solutions de collargol.

Lorsque dans une solution de ce corps on ajoute des sels d'argent, de cuivre, de mercure, il se forme des précipités qui ne sont, ni du collargol, ni de l'acide collargolique, mais qui contiennent du métal qui a servi à la précipitation, et même, lorsque le collargol est en excès, la totalité du métal précipitant est entraîné. Il ne s'agit donc là aucunement d'une précipitation physique, mais bien de la formation d'un sel. Or, le déplacement d'un corps par un acide, sa solubilité dans les alcalis, sa propriété de former des composés insolubles par double décomposition avec les sels métalliques forment les plus importantes des propriétés qui carac-

térisent les acides. Elles n'appartiennent pas aux colloïdes non acides. J'étais donc autorisé à attribuer à l'argent colloïdal la fonction acide.

Je ne répondrai pas aux arguments que M. Chassevant entend tirer de mes dosages d'argent, d'acide carbonique et d'hydrogène, ayant eu soin moi-même de faire observer qu'aucun des argents colloïdaux obtenus jusqu'à ce jour ne présente une garantie de pureté suffisante pour permettre de lui assigner une formule.

N° 102. — Sur la détermination du pouvoir calorifique des gaz de hauts fourneaux par l'obus calorimétrique; par M. G. ARTH.

Depuis que l'on cherche à tirer meilleur parti des gaz de hauts fourneaux en les faisant détoner dans des moteurs à explosion, on se préoccupe aussi de déterminer leur pouvoir calorifique.

On a pensé à faire usage, dans ce but, de l'obus calorimétrique de M. Mahler qui rend de si grands services pour apprécier la valeur des houilles. J'ai eu l'occasion de faire quelques unes de ces mesures et de m'entretenir de cette question avec différentes personnes qu'elle intéresse.

Or, si l'obus de M. Mahler est un excellent appareil pour déterminer le pouvoir calorifique des combustibles solides et liquides, il n'en est pas de même quand il s'agit de gaz pauvres comme ceux qui s'échappent des hauts fourneaux. Il est facile de se rendre compte que, dans ce cas, la méthode manque de sensibilité, que son application est plus délicate qu'à l'ordinaire, que, de plus, son emploi est pratiquement inutile.

1° Le volume intérieur des obus usuels est d'environ 600 cc. Les gaz de hauts fourneaux alimentés avec du coke, renferment, en moyenne :

De 26 à 30 0/0 d'oxyde de carbone.
De 4 à 5 0/0 d'hydrogène.

et quelque fois des quantités très faibles de carbures que nous négligerons ici. En prenant le cas le plus favorable, cela fait pour 600 cc. :

180^{cc} de CO pesant.....	0,2257
30^{cc} de H pesant.....	0,00269
Soit.....	0,22839

les gaz étant supposés secs, à 0° et 760 mm. Dans les conditions

habituelles d'humidité, de température et de pression, on n'aura jamais en réalité que 0gr,2 à peu près de matière combustible.

Admettons que ce faible poids mis en expérience dégage 550 petites calories en nombre rond; que le poids en eau de tout le système soit de 2700 gr., l'élévation de température produite par la combustion sera voisine de 0°,20. Une erreur de 1/100 de degré (chose très possible surtout dans une opération industrielle) faite pour une cause quelconque dans le cours de l'opération, correspond à 1 20 du résultat, soit 5 0/0 de la valeur observée. Dans les mesures faites avec des houilles, le dégagement de chaleur est en moyenne de 7000 petites calories, produisant une élévation de température de 2°,5 environ; la même erreur de 1/100 de degré représente par conséquent 1/250 du résultat, soit 0.4 0/0 seulement. La comparaison de ces chiffres est instructive et fait voir qu'il ne faut pas demander à ce procédé plus qu'il ne peut donner.

2° S'il est assez facile de remplir l'obus du gaz à essayer lorsque l'on peut disposer d'une quantité pratiquement illimitée de celui-ci, il en est autrement quand l'opération doit être faite loin du haut fourneau sur un échantillon de quelques litres expédiés dans un laboratoire. Il faut alors faire le vide dans l'appareil, le remplir à température et à pression connues, etc., ce qui complique bien les choses. Dans tous les cas, l'introduction de l'oxygène doit être faite avec soin, en mesurant exactement la quantité du gaz ajoutée, afin de ne pas dépasser la limite d'inflammabilité du mélange par une trop forte dilution du gaz combustible. Le manomètre qui sert à mesurer les 25 atmosphères d'oxygène pour les opérations courantes, n'est ni assez précis ni assez sensible pour que l'on puisse avec certitude se maintenir dans les limites nécessaires; il est bon d'employer un autre instrument.

L'exécution de ces mesures n'est donc pas aussi simple que dans le cas des matières solides, et l'on ne saurait prendre trop de précautions pour ne pas ajouter des erreurs d'expérience au manque de sensibilité de la méthode.

3° Lorsqu'il s'agit de combustibles complexes, comme les houilles par exemple, *le calcul* du pouvoir calorifique à l'aide d'une formule utilisant des données analytiques ne mérite jamais qu'une confiance limitée et ne peut être considéré que comme un pis aller. Les bases sur lesquelles toutes ces formules sont appuyés laissent toujours une grande part à l'hypothèse, quand elles ne sont pas tout à fait empiriques, la composition immédiate et la chaleur de formation de ces matières n'étant pas connues.

La même incertitude n'existe pas lorsqu'il s'agit *d'un mélange*

de gaz dont les composants sont caractérisés par des constantes bien établies. Rien de plus simple que de calculer les quantités de chaleur dégagées par les éléments d'un pareil mélange et d'en faire la somme, d'autant plus que l'analyse de ces gaz est une opération courante aujourd'hui et se fait avec une exactitude suffisante. On trouvera ainsi une valeur *maximum* correspondant à la combustion *complète* des gaz combustibles et tout à fait comparable à la valeur que doit fournir, par définition, l'obus calorimétrique. — L'expérience démontre d'ailleurs que les résultats du calcul sont parfaitement d'accord avec les nombres obtenus à l'aide de l'obus, dans des opérations faites avec toutes les précautions nécessaires.

En résumé, nous croyons parfaitemant inutile de faire un travail supplémentaire assez délicat et d'une précision limitée, pour obtenir une évaluation qu'il est facile et légitime de calculer d'une manière au moins aussi exacte avec les données d'une analyse courante et suffisamment précise.

Nous ajouterons qu'il existe même des formules empiriques simples utilisées quelque fois dans la pratique et donnant des résultats très voisins de ceux que l'on obtient par le calcul complet ou par la combustion dans l'obus calorimétrique.

N° 103. — Dosage de l'azote; par **M. Léon DÉBOURDEAUX.**

Il n'existe qu'un seul procédé général de dosage de l'azote. C'est le dosage en volume de Dumas. Les divers procédés de dosage à l'état d'ammoniaque ne sont pas applicables à un assez grand nombre de corps tels que les dérivés nitrés, les cyanures, les hydrazines, etc. Les auteurs de ces procédés n'ont, à mon avis, pas assez recherché, si dans les cas où ils appliquent leurs méthodes, l'azote de la matière azotée est bien réellement transformé d'une manière complète en ammoniaque. Il n'en est pas toujours ainsi. J'ai constaté, par exemple, que l'ammoniaque est souillée de monométhylamine dans le dosage de la caféine par le procédé Will et Warentrapp, que dans le procédé Kjeldahl, avec emploi de mercure et de monosulfure de sodium (quel que soit le temps de chauffe et la liqueur obtenue étant incolore) la monométhylamine et la triméthylamine ne subissent aucun changement, la diméthylamine donne de la monométhylamine, tandis que la monoéthylamine et l'aniline donnent tout leur azote à l'état d'ammoniaque; avec la pyridine et la quinoléine la transformation de l'azote en ammoniaque n'est que partielle; la caféine donne un mélange d'ammoniaque et de monométhylamine; les albuminoïdes « caséine

du Parmesan » donnent de l'ammoniaque souillée d'un mélange d'amines.

Les procédés de dosage de l'ammoniaque par pesée à l'état de chlorhydrate par exemple, ne sont donc pas applicables à ces méthodes dans un grand nombre de cas. Il en est de même du procédé volumétrique, vu que les indicateurs colorés ne correspondent pas à des quantités équivalentes d'ammoniaque ou d'amines, ou virent d'une manière très indécise. Le procédé de dosage de l'azote à l'état d'ammoniaque avec l'emploi d'hypobromite de soude, même dans le cas des urines, est également à rejeter, ce réactif ne dégageant pas tout l'azote contenu dans les amines (1).

Le procédé de dosage de l'azote que je propose donne de l'ammoniaque pure sans mélange d'amines et sans être encore d'une application générale il permet actuellement d'effectuer le dosage des groupes suivants :

1° Les composés oxygénés de l'azote ;

2° L'hydroxylamine ;

3° Les dérivés nitrés dans lesquels le noyau nitré porte une fonction phénolique ;

4° Les nitriles, cyanures et cyanures doubles ;

5° Les cyanates et sulfocyanates ;

6° Les amides et imides lorsque l'azote n'est pas substitué à nouveau par un radical carboné ;

7° Les amines dans lesquelles le radical contient une fonction acide.

Ce procédé fondé sur une étude approfondie de l'action des monosulfures alcalins sur les matières azotées en présence de divers sels, notamment des hyposulfites alcalins consiste en deux distillations successives dans un ballon de fonte communiquant avec un appareil de Schlœsing modifié tout en verre. La première distillation est poussée jusqu'à siccité de la substance à analyser avec

(1) Outre ces causes d'erreur, d'autres peuvent être dues à l'emploi des appareils de Schlœsing et d'Aubin el Alla, en partie ou en totalité en étain, qui doivent être rejetés pour toute distillation d'ammoniaque surtout en présence de sulfures et remplacés par un appareil de Schlœsing modifié tout en verre, l'attaque de l'étain par les vapeurs d'eau, d'ammoniaque et d'hydrogène sulfuré, pouvant donner lieu d'une part à des surcharges, d'autre part à des pertes. Le sulfure de mercure très divisé qui passe à la distillation dans le procédé Kjeldalh modifié se dissout dans l'acide chlorhydrique lors de son évaporation et donne lieu à des surcharges. Pour éviter ces dernières il suffit de reprendre le résidu par de l'eau chargée d'hydrogène sulfuré. L'entraînement de l'ammoniaque par un courant gazeux est également à éviter et occasionne des pertes.

50 gr. d'hyposulfite de potasse cristallisé et 200 cc. d'une solution de monosulfure de potassium. Cette solution est obtenue en sursaturant d'hydrogène sulfuré un volume déterminé de lessive de potasse à 36° B. exempte de matières azotées et y ajoutant un égal volume de cette même lessive. La seconde distillation, destinée à entraîner les dernières traces d'ammoniaque formée se fait en ajoutant au résidu 25 cc. de lessive de potasse et 250 cc. d'eau et recueillant 150 cc. environ de liqueur.

L'ammoniaque étant reçue dans de l'acide chlorhydrique pur en excès peut être dosée très exactement par pesée à l'état de chlorhydrate.

Dans cette étude les faits suivants ont été constatés :

1° Les monosulfures de sodium et de potassium seuls ne transforment quantitativement en ammoniaque que l'azote des composés oxygénés de l'azote, de l'hydroxylamine et des amides dont l'azote n'est pas substitué à nouveau ;

2° Les monosulfures alcalins additionnés de soude ou de potasse caustiques, d'étain, d'antimoine, d'acétate de soude, de formiate de soude, d'oxalate de soude, de chlorure de sodium, de sulfate de soude, ne conduisent pas à la transformation complète de l'azote de l'acide picrique en ammoniaque. De plus l'ammoniaque est souillée de produits azotés intermédiaires ;

3° Le monosulfure de sodium additionné d'hyposulfite de soude transforme l'azote de l'acide picrique en ammoniaque pure ; mais la réaction n'est pas quantitative. Tandis que le monosulfure de potassium additionné d'hyposulfite de potasse conduit à cette transformation totale ;

4° L'addition de 50 gr. d'hyposulfite de potasse cristallisé à 200 cc. de la solution de monosulfure de potassium employée plus haut est celle qui a paru la meilleure dans tous les cas où ce procédé a été utilisé.

Les résultats obtenus par la méthode précédente quoique limités permettent d'en entrevoir l'application au dosage général de l'azote, après avoir créé sur les radicaux portant l'azote des fonctions phénol ou acide ou en soudant le groupe azoté à un noyau portant une fonction phénol ou acide.

Ce travail montre, en outre, que tous les procédés existants de dosage de l'azote à l'état d'ammoniaque doivent être méthodiquement étudiés à nouveau pour se rendre compte dans quelles conditions ou avec quels groupes de corps ils donnent quantitativement de l'ammoniaque pure, sans mélange d'amines.

N° 104. — Sur le dosage des chlorures dans l'urine ; par MM. J. VILLE et E. DERRIEN.

L'importance clinique de l'élimination chlorurée, chez les brightiques, établie par les travaux récents de MM. Widal, Achard, et leurs élèves, et l'institution de l'*épreuve de la chlorurie expérimentale*, qui en est la conséquence, nous ont amenés à étudier le dosage des chlorures dans l'urine.

Pour le dosage des chlorures on utilise exclusivement, en urologie, différents procédés volumétriques qui, sans comporter la précision de la méthode pondérale, offrent cependant une exactitude suffisante pour les besoins de la clinique.

Il était intéressant, en l'espèce, de comparer les résultats fournis par ces procédés de titrage, en vue d'établir, au point de vue clinique, leur valeur analytique.

Notre étude comparative a porté sur les procédés volumétriques suivants, qui sont le plus souvent mis en usage :

1° Le *procédé de Charpentier* (1) (précipitation des chlorures, en liqueur azotique, par un excès d'azotate d'argent, excès déterminé par le sulfocyanate d'ammonium en présence d'un sel ferrique) ;

2° Le *procédé de Mohr* (précipitation par l'azotate d'argent, en milieu neutre, en présence du chromate de potassium, après destruction de la matière organique urinaire par un mélange de carbonate de sodium et d'azotate de potassium purs (2) ;

3° Le *procédé de Mohr modifié par Denigès* (destruction de la matière organique de l'urine par le permanganate de potassium, à la température de l'ébullition) ;

4° Le *procédé de Mohr modifié par Loubiou* (destruction de la matière organique urinaire, à froid, par le bioxyde de plomb) ;

5° Le *procédé de Mohr direct* (dans lequel, sans destruction

(1) Ce procédé, attribué à tort à Volhard, a été précisé par Salkowski dans son mode d'application à l'urine.

(2) Pour éviter les pertes en chlorures, par volatilisation, que peut entraîner la calcination du résidu urinaire avec l'azotate de potassium, par suite de la chaleur intense, quoique fugace, développée au point où agit l'azotate, certains auteurs ont préconisé l'emploi de différents oxydants qui permettent de détruire la matière organique de l'urine, soit à une température relativement peu élevée (par l'*azotate de calcium, procédé de G. Meillère*), soit à la température de l'ébullition (par le *permanganate de potassium, procédé de Denigès*), ou même à froid (par le *bioxyde de plomb., procédé de Loubiou*).

préalable de la matière organique, on opère directement sur l'urine étendue de 10 fois environ son volume d'eau) ;

6° Le *procédé de Mohr modifié par Freund et Topfer*, modification qui, d'après ces auteurs, permet de doser directement les chlorures de l'urine, sans destruction préalable de la matière organique. Le procédé de Freund-Topfer (1) consiste à opérer sur 10 cc. d'urine, additionnés de $2^{cc},5$ d'une solution d'acétate de sodium acétique (contenant 3 0/0 d'acide acétique et 10 0/0 d'acétate de sodium), de 20 cc. d'eau distillée et de 10 gouttes d'une solution au dixième de bichromate de potassium. D'après ces auteurs, l'addition de cette solution d'acétate de sodium acétique à l'urine annihilerait l'action des substances, autres que les chlorures, pouvant agir sur l'azotate d'argent.

Nos essais ont porté sur des urines normales et sur des urines pathologiques. Tous ces essais étaient effectués sur 10 cc. d'urine. La solution d'argent employée ($29^{gr},07$ pour 1000 cc.) correspondait à 1 centigr. de chlorure de sodium par centimètre cube. Les chiffres, inscrits dans les tableaux suivants, représentent le nombre de centimètres cubes de cette solution titrée, qui ont été employés dans les dosages, ou, ce qui revient au même, la quantité (en grammes et par litre) de chlorures, exprimés en chlorure de sodium.

Dans ces tableaux, les urines analysées ont été disposées par ordre de densité.

1° *Urines normales.*

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.
Densité	1006	1010	1015	1017	1020	1023	1024	1027	1027
Chlorures :									
Par le procédé de Charpentier	1,4	2,2	8	8,9	13,2	11,1	8,7	9,6	10,3
— de Mohr	»	»	»	»	13	»	8,6	9,4	»
— de Denigès	»	2,2	»	9	13,2	11,3	8,7	9,6	»
— de Loubiou	»	»	»	8,9	»	11,4	8,6	9,5	»
— de Freund-Topfer	1,4	2,2	8,3	9,4	13,9	12,3	9,6	10,7	11,4
— direct	1,4	2,2	8,3	9,4	13,9	12,3	9,6	10,7	11,4
Différence entre les résultats du procédé de Charpentier et du procédé direct	0	0	0,3	0,5	0,7	0,9	0,9	1,1	1,1

TABLEAU

(1) *Centralblatt f. Klin. med.*, 1892, p. 801.

2° *Urines pathologiques.*

	URINES ALBUMINEUSES.			URINES GLUCOSIQUES.		
	A^1.	A^2.	A^3.	G^1.	G^2.	G^3.
Densité	1015	1020	1023	1017	1024	1032
Albumine	0,50	traces	0,75	0	0	0
Glucose	0	0	0	26,80	29	31,60
Chlorures :						
Par le procédé de Charpentier	10,2	12,3	9,8	2,4	4,5	7,2
— de Denigès	10,2	12,2	9,8	»	»	»
— de Loubiou	10,3	12,3	»	»	»	»
— de Freund-Topfer	10,6	13	10,6	2,4	4,7	7,4
— direct	10,6	13	10,6	2,4	4,7	7,4
Difference entre les résultats du procédé de Charpentier et du procédé direct	0,4	0,7	0,8	0	0,2	0,2

Des résultats inscrits dans ces tableaux on peut tirer les conclusions suivantes :

Et d'abord les nombres fournis par le procédé de Freund-Topfer sont les mêmes que ceux qui correspondent au procédé direct; ce qui montre que l'addition de la solution d'acétate de sodium acétique à l'urine, n'annihile pas, comme l'admettent ces auteurs, l'action des substances urinaires, autres que les chlorures pouvant précipiter ou réduire l'azotate d'argent.

Les procédés de Mohr, de Denigès et de Loubiou donnent des chiffres à peu près identiques à ceux que l'on obtient avec le procédé de Charpentier, considéré, à juste titre comme l'un des plus exacts.

A partir environ de la densité 1010, sauf pour les urines glucosiques, on constate, entre les résultats numériques fournis par ces derniers procédés et ceux que donnent le procédé direct et le procédé Freund-Topfer, des différences plus ou moins notables suivant la densité urinaire.

Pour les urines normales ces différences augmentent avec la densité et d'une manière sensiblement proportionnelle; cette augmentation, en effet, est environ de 0,07 par millième de densité. La même progession s'observe pour les urines albumineuses, mais il n'en est plus de même pour les urines glucosiques, à cause de la proportion le plus souvent très notable et quelquefois considérable de glucose qu'elles renferment et qui exerce une influence très marquée sur la densité de l'urine. Toutefois les urines sucrées pourraient rentrer dans la règle commune, en tenant compte de la

part qui revient au glucose dans la valeur de leur densité; ce à quoi l'on arriverait d'une manière suffisamment approximative, en l'espèce, en utilisant les tables de Windisch (1), d'après lesquelles une variation de 0,26 de glucose pour 100 de liquide fait varier de 1 millième la densité des solutions aqueuses de cette substance. Autrement dit le quotient de la quantité de glucose pour 100 d'urine par 0,26 exprimera, en millièmes de densité, la part approximative qui revient à cet élément pathologique. En retranchant ce chiffre de la densité de l'urine sucrée on aura sensiblement la densité du liquide à l'exclusion du glucose. Si l'on applique ces données aux urines sucrées G^1, G^2, G^3, inscrites dans le deuxième tableau, on constate, en effet, que les densités de ces urines [1017 (G^1); 1024 (G^2); 1032 (G^3)] deviennent respectivement [1007 (G^1); 1013 (G^2); 1013 (G^3)] et que, par rapport à ces densités corrigées, les différences, concernant les résultats des procédés de titrage, sont de même ordre que celles relevées pour les urines normales.

La relation observée entre la densité et la valeur de ces différences, dans les urines normales, est rendue manifeste quand on opère sur une même urine dont on fait varier la densité par addition d'eau.

	URINE N° 1.			URINE N° 2.				URINE N° 3.	
	Non diluée.	Diluée.		Non diluée.	Diluée.			Non diluée.	Diluée.
Densité	1025	1017	1013	1024	1019	1014	1009	1027	1011
Chlorures :									
Par le procédé de Charpentier.	8,9	6	4,7	7,3	5,6	4,4	2,7	10,3	4,6
— direct	9,7	6,5	4,9	8,1	6,2	4,7	2,7	11,4	4,7
Différence	0,8	0,5	0,2	0,8	0,6	0,3	0	1,1	0,1

D'après ce qui précède on voit que, tant que la densité de l'urine n'est pas supérieure à 1010 environ, les nombres fournis par les différents procédés volumétriques de dosage sont sensiblement identiques.

On pourra par conséquent, pour le dosage des chlorures dans l'urine, adopter le procédé direct, qui est le plus simple et le plus rapide, à la condition de diluer convenablement l'urine, de manière que sa densité devienne inférieure ou tout au plus égale à 1010. C'est sur l'urine ainsi diluée, additionnée ensuite de 10 fois environ

(1) *Die chemische Untersuchung und Beurtheilung des Weines.*

son volume d'eau, que l'on opérera. Il va sans dire que, dans l'expression des résultats du titrage, on tiendra compte de la dilution employée pour amener la densité de l'urine à 1010 environ.

On pourra encore employer le procédé direct avec une urine de densité quelconque D supérieure à 1010 : mais dans ce cas il faudra, du chiffre obtenu dans le dosage, retrancher le produit de la différence D — 1010 par le coefficient 0,07.

Ces indications peuvent s'appliquer aux urines albumineuses et même aux urines glucosiques. Mais pour ces dernières, si l'on veut opérer directement sur l'urine, il faudra, en utilisant les données de Windisch, comme nous l'avons fait remarquer précédemment, faire subir à la densité de l'urine sucrée une correction relative à la part approximative qui revient au glucose dans la valeur de cette densité.

N° 105. — Sur une méthode générale de synthèse des aldéhydes; par M. F. BODROUX.

L'iodoforme et le bromoforme réagissent énergiquement à la température ordinaire sur les combinaisons organo-magnésiennes en solution éthérée. Avec le bromure de phénylmagnésium, j'ai obtenu, en même temps que d'autres produits, du triphénylméthane :

$$CH\begin{cases}Br\\Br\\Br\end{cases} + \begin{matrix}C^6H^5\text{-}Mg\text{-}Br\\C^6H^5\text{-}Mg\text{-}Br\\C^6H^5\text{-}Mg\text{-}Br\end{matrix} = 3MgBr^2 + CH\begin{cases}C^6H^5\\C^6H^5\\C^6H^5\end{cases},$$

mais quel que soit le mode opératoire employé, la quantité d'hydrocarbure recueilli n'a jamais dépassé le quart de la quantité théorique.

Dans l'espoir d'obtenir un meilleur rendement, j'ai remplacé les dérivés halogénés précédents par l'orthoformiate d'éthyle.

La facilité avec laquelle cet éther se détruit me faisait penser que la réaction suivante serait intégrale :

$$H\text{-}C\begin{cases}OC^2H^5\\OC^2H^5\\OC^2H^5\end{cases} + \begin{matrix}C^6H^5\text{-}Mg\text{-}Br\\C^6H^5\text{-}Mg\text{-}Br\\C^6H^5\text{-}Mg\text{-}Br\end{matrix} = 3Mg\begin{cases}OC^2H^5\\\\Br\end{cases} + CH\begin{cases}C^6H^5\\C^6H^5\\C^6H^5\end{cases},$$

mais, à la température du laboratoire, il ne s'est rien produit.

J'ai alors chauffé au bain-marie, pendant 6 heures, à l'ébullition, le mélange d'orthoformiate d'éthyle (1 mol.) et de bromure de phénylmagnésium (3 mol.) en solution éthérée. Après traitement

par l'eau, puis par l'acide chlorhydrique pour dissoudre le précipité formé, j'ai chassé l'éther et rectifié le résidu.

J'ai obtenu une quantité notable d'aldéhyde benzylique, que j'ai reconnu constituer le seul produit de l'opération. La formation de cet aldéhyde est expliquée par les deux équations :

$$C^6H^5\text{-}\boxed{Mg\text{-}Br + C^2H^5\text{-}O}\text{-}CH\begin{matrix}OC^2H^5\\OC^2H^5\end{matrix}$$

$$= Mg\begin{matrix}OC^2H^5\\Br\end{matrix} + C^6H^5\text{-}CH\begin{matrix}OC^2H^5\\OC^2H^5\end{matrix},$$

$$C^6H^5\text{-}CH\begin{matrix}OC^2H^5\\OC^2H^5\end{matrix} + H^2O + HCl = 2CH^3\text{-}CH^2OH + HCl + C^6H^5\text{-}CHO.$$

Étant donné ce résultat, j'ai modifié les proportions des corps en présence : 60 gr. d'orthoformiate d'éthyle ont été ajoutés à 100 gr. de bromure de phényle, préalablement combinés en présence d'éther à 15 gr. de magnésium.

Dans une première opération, j'ai maintenu le mélange à l'ébullition pendant 3 heures. Le rendement en aldéhyde a été de 50 0/0. Dans une seconde opération, j'ai maintenu le mélange à l'ébullition pendant 6 heures. Le rendement en aldéhyde a été de 90 0/0.

Dans les deux cas l'aldéhyde a été isolé à l'état de combinaison bisulfitique que j'ai décomposée ensuite à chaud, au moyen d'une solution de carbonate de sodium.

En faisant réagir pendant 6 heures l'orthoformiate d'éthyle, sur les solutions éthérées bouillantes de bromure de paratolylmagnésium et de chlorure de benzylmagnésium, j'ai obtenu : l'aldéhyde paratoluique avec un rendement de 65 0/0 et l'aldéhyde phénylacétique avec un rendement de 20 0/0 seulement.

Les mauvais résultats fournis par le chlorure de benzylmagnésium m'engagèrent alors à effectuer à température plus élevée l'action de l'orthoéther, et je fus ainsi amené à chercher des dissolvants pour les combinaisons organo-magnésiennes. Ces dissolvants devant être sans action sur elles, et autant que possible d'un usage courant, ne peuvent être pris que parmi les hydrocarbures. Les seuls qui conviennent sont ceux de la série benzénique.

Les préparations qui suivent ont été effectuées en solution toluénique. A la combinaison organo-magnésienne préparée en solution éthérée, j'ajoute pour un atome-gramme de magnésium employé 150 gr. de toluène parfaitement sec, et je distille au bain-

marie, pour chasser l'éther non combiné. Lorsque la distillation a cessé, j'ai une liqueur très fluide (excepté dans le cas du bromure d'α-naphtylmagnésium qui se prend en masse) dont la température est voisine de 100° et dans lequel je fais tomber goutte à goutte l'orthoformiate d'éthyle. Comme la quantité de combinaison organo-magnésienne n'est jamais théorique, à cause des produits secondaires qui prennent naissance dans la réaction de M. Grignard, j'emploie un poids d'orthoformiate qui varie entre deux tiers et trois quarts de molécule suivant le cas. Une réaction énergique se déclare, le liquide bout (dans le cas du bromure d'α-naphtylmagnésium, la masse commence par se liquéfier) et il distille de l'oxyde d'éthyle. Lorsque l'introduction de l'orthoéther est terminée, j'agite la masse et après un repos d'une demi-heure je la traite par l'acide chlorhydrique étendu. Le liquide surnageant est décanté, lavé et séché. Il renferme l'aldéhyde cherché, soit seul, soit mélangé avec des proportions variables de son acétal éthylique. Pour détruire cet acétal, j'élimine le toluène et je fais bouillir les produits de l'opération pendant une heure avec de l'acide sulfurique étendu de quatre fois son poids d'eau. L'aldéhyde formé est isolé à l'état de combinaison bisulfitique.

Si l'aldéhyde est volatil (butylique, valérique), je commence d'abord par agiter le toluène avec une solution de bisulfite de sodium ; puis, après décantation, je chasse le dissolvant. Je fais ensuite bouillir doucement le résidu avec de l'acide sulfurique étendu de quatre fois son poids d'eau, dans un ballon surmonté d'un long tube Lebel, auquel se trouve adapté un réfrigérant descendant. Il distille un mélange d'alcool éthylique et d'aldéhyde qu'il est facile de séparer.

J'ai constaté que si l'on vient à chauffer pendant quelque temps la solution toluénique du composé organo-magnésien, après introduction de l'orthoformiate d'éthyle, le rendement en aldéhyde diminue.

Les résultats obtenus en appliquant cette méthode sont consignés dans le tableau suivant :

Dérivé halogéné employé.	Aldéhyde obtenu.	Rendement.
Chlorure de benzyle.....	Aldéhyde phénylacétique.....	55 %
α-Bromonaphtalène.....	— α-naphtoïque.....	70
Paradibromobenzène.....	— parabromobenzoïque..	60
Parachlorobromobenzène..	— parachlorobenzoïque...	64
Bromure de propyle.....	— butylique.....	75
Bromure d'isobutyle.....	— isovalérique.....	66

La réaction indiquée plus haut est donc bien générale.

Le fascicule des *Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft* qui porte la date du 23 janvier 1904 contient (p. 186) une note de M. Tschitschibabin sur le même sujet.

Les résultats obtenus par ce savant qui a opéré en solution éthérée sont indiqués dans le tableau suivant :

Dérivé halogéné employé.	Aldéhyde obtenu.	Rendement.
Iodure d'éthyle.....	Aldéhyde propylique.....	25 %
Iodure de propyle..	— butylique.....	22
Bromure d'isoamyle.....	— isohexylique.....	80
Bromure de phényle.....	— benzoïque.....	45
Chlorure de benzyle.....	— phénylacétique.....	62
Paradibromobenzène.....	— parabromobenzoïque ..	40
Parabromanisol.....	— anisique.....	15

Le fascicule des *Berichte* contenant ce travail n'est arrivé à Poitiers que dans les premiers jours de mars. Quand j'ai eu connaissance du mémoire de M. Tschitschibabin, j'avais déjà envoyé à l'Académie des Sciences de Paris, deux notes sur ce mode de synthèse des aldéhydes. Elles ont été présentées par M. Troost, la première le 11 janvier, la seconde le 14 mars 1904 (*C. R.*, t. 138, p. 92 et 700).

(Faculté des sciences de Poitiers.)

N° 106. — Méthode générale de préparation des éthers acylacétiques et substitués; par MM. BOUVEAULT et René LOCQUIN.

A quelques exceptions près, on ne connaît, dans la série grasse, en fait d'éthers β-cétoniques-α-substitués, que les homologues supérieurs de l'éther acétylacétique représentés par la formule générale $CH^3\text{-}CO\text{-}\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{C}}H\text{-}CO^2R'$.

Ayant besoin, pour des recherches ultérieures, d'éthers β-cétoniques-α-substitués, où le radical acétyle fut remplacé par des radicaux homologues, nous avons songé à appliquer à leur préparation les méthodes publiées par l'un de nous en collaboration avec M. Bongert (1).

On sait que les dérivés C. acylés des éthers acétylacétiques

(1) Bouveault et Bongert, *Comptes rendus*, 1901, t. 132, p. 701; *Bull. Soc. chim.*, 3e série, 1902, t. 27, p. 1046 et suiv.

peuvent être décomposés par l'ammoniaque, en éthers acylacétique et acétamide, suivant l'équation :

$$\begin{matrix} CH^3\text{-}CO\text{-}CH\text{-}CO^2C^2H^5 \\ | \\ CO\text{-}R \end{matrix} + NH^3 = CH^3\text{-}CO\text{-}NH^2 + \begin{matrix} CH^2\text{-}CO^2C^2H^5 \\ | \\ CO\text{-}R \end{matrix}.$$

En traitant les éthers acylacétiques ainsi obtenus par l'éthylate de sodium et les iodures alcooliques, on était certain d'obtenir sans difficulté leurs dérivés homologues et substitués.

Mais, une observation faite par les mêmes auteurs (1) et que nous avons pû généraliser, nous a permis d'arriver au même but d'une manière plus rapide.

En traitant par le méthylate de sodium et l'iodure de méthyle le C. butyrylacétylacétate de méthyle $\begin{matrix} CO\text{-}(CH^2)^2\text{-}CH^3 \\ | \\ CH^3\text{-}CO\text{-}CH\text{-}CO^2\text{-}CH^3 \end{matrix}$, MM. Bouveault et Bongert ont obtenu, non pas le méthylbutyrylacétylacétate de méthyle $\begin{matrix} CH^3\text{-}CO \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix} CO^2\text{-}CH^3 \\ CO\text{-}(CH^2)^2\text{-}CH^3 \end{matrix}$ comme on pourrait s'y attendre, mais ses produits de dédoublement par l'alcool méthylique, à savoir : l'*acétate de méthyle* et le *méthylbutyrylacétate de méthyle :*

$$\text{I} \qquad \begin{matrix} CH^3\text{-}CO\text{-}CH\text{-}CO^2CH^3 \\ | \\ CO\text{-}(CH^2)^2\text{-}CH^3 \end{matrix} + CH^3ONa + CH^3I$$

$$= NaI + CH^3\text{-}CO^2CH^3 + \begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CH\text{-}CO^2CH^3 \\ | \\ CO\text{-}(CH^2)^2CH^3 \end{matrix}.$$

Nous avons généralisé cette réaction en partant d'un certain nombre de C. acylacétylacétates d'éthyle et d'iodures alcooliques de condensation moléculaire différente.

Nous avons constaté que, *dans tous les cas, on obtient ainsi, directement, et sans qu'on soit obligé de passer par l'intermédiaire des éthers acylacétiques non substitués, les éthers acylacétiques-α-substitués.*

La méthode serait sans défaut s'il ne se produisait, dans cer-

(1) Bouveault et Bongert, *Bull. Soc. chim.*, 3e série, 1902, t. 27, p. 1101.

tains cas surtout, une réaction secondaire due à l'autre mode de dédoublement possible :

$$\text{II}\qquad \begin{matrix}\mathrm{CH^3\text{-}CO\text{-}CH\text{-}CO^2CH^3}\\ |\\ \mathrm{CO\text{-}(CH^2)^2\text{-}CH^3}\end{matrix} + \mathrm{CH^3ONa} + \mathrm{CH^3I}$$

$$= \mathrm{NaI} + \mathrm{CH^3\text{-}(CH^2)^2\text{-}CO^2CH^3} + \begin{matrix}\mathrm{CH^3}\\ |\\ \mathrm{CH^3\text{-}CO\text{-}CH\text{-}CO^2CH^3}\end{matrix}.$$

Cette deuxième réaction se fait d'autant plus sentir qu'il y a moins de différence entre les poids moléculaires des deux radicaux acides contenus dans la molécule primitive.

Elle a le double inconvénient de diminuer le rendement et de mêler au produit cherché un éther homologue dont il est souvent difficile de le séparer. Nous sommes cependant arrivés à une séparation suffisante dans tous les cas, en distillant dans le vide avec une petite colonne.

On peut, dans la préparation, remplacer les éthers iodhydriques par les éthers bromhydriques; mais les rendements sont notablement moins bons; ils deviennent tout à fait mauvais quand on emploie les éthers chlorhydriques.

Les éthers iodhydriques des *alcools primaires* fournissent les éthers cherchés avec des rendements de 70 à 75 0/0 de la théorie.

Ceux des *alcools secondaires* ne donnent que des rendements de 25 à 35 0/0.

Cette faiblesse du rendement tient, d'une part, à ce qu'une notable partie de l'iodure secondaire est dédoublée en hydrocarbure non saturé et acide iodhydrique et que, d'autre part, l'éther acylacétylacétique mis en liberté de sa solution sodée par l'acide iodhydrique est décomposé simultanément suivant les deux équations :

$$\begin{matrix}\mathrm{CH^3\text{-}CO}\\ \mathrm{R\text{-}CO}\end{matrix}\!\!>\!\mathrm{CH\text{-}CO^2C^2H^5} + \mathrm{C^2H^5OH}$$

$$= \mathrm{CH^3\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}CO^2C^2H^5} + \mathrm{RCO^2C^2H^5} \qquad \text{III}$$

Éther acétylacétique non substitué.

ou

$$\mathrm{R\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}CO^2C^2H^5} + \mathrm{CH^3CO^2C^2H^5}. \qquad \text{IV}$$

Éther acylacétique non substitué.

Enfin, il se forme aussi une trace d'alcool régénéré de l'éther iodhydrique correspondant.

Nous n'avons pas expérimenté les éthers iodhydriques des *alcools tertiaires* qui se seraient sans doute comportés comme un mélange d'acide iodhydrique et d'hydrocarbure non saturé.

Mode opératoire suivi. — On prépare la quantité voulue (1 molécule) d'alcoolate de sodium en ayant soin, afin d'éviter les substitutions, d'employer comme alcool celui dont le radical figure dans le groupement éther de la molécule.

On ajoute peu à peu, en évitant un échauffement trop considérable, cet alcoolate de sodium dans la quantité correspondante d'éther C. acétylacylacétique à traiter.

On abandonne la solution, à froid, dans un vase fermé pendant une douzaine d'heures, puis on ajoute l'iodure alcoolique et l'on chauffe à l'autoclave (1) entre 100 et 110° pendant 6 heures au moins.

Après refroidissement, on s'assure que le produit offre une réaction neutre ou légèrement acide.

On chasse alors l'alcool par distillation au bain de sel, on reprend le résidu par l'eau, extrait à l'éther, lave la solution au carbonate de soude et à l'hyposulfite s'il y a lieu, chasse l'éther et rectifie le résidu dans le vide.

Au début, distille le carbure non saturé, puis l'éther acétylacétique non substitué formé d'après l'équation III.

Ensuite, passe une portion intermédiaire renfermant l'éther acétylacétique α-substitué (équat. II) et l'éther acylacétique non substitué (équat. IV).

Enfin distille, presque sans résidu, le produit désiré formé d'après l'équation I.

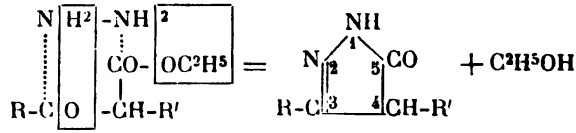
Propriétés des nouveaux éthers acylacétiques substitués. — Les éthers acylacétiques α-substitués ainsi obtenus sont incolores, mobiles et liquides à la température ordinaire. Ils sont insolubles dans les alcalis aqueux et colorent plus ou moins en violet les solutions alcooliques de perchlorure de fer.

Ils possèdent les propriétés classiques des éthers β-cétoniques. Entre autres, lorsqu'on veut les saponifier par les alcalis ou par les acides étendus, ils se décomposent en monocétone, acide carbonique et alcool suivant l'équation bien connue :

$$\begin{matrix} R\text{-}CO\text{-}CH\text{-}CO^2C^2H^5 \\ \quad\quad | \\ \quad\quad R' \end{matrix} + H^2O = R\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}R' + CO^2 + C^2H^5OH.$$

(1) Nous nous sommes avantageusement servis, pour ces opérations, de bouteilles en verre fort dites bouteilles à « Soda Water ». Il suffit de les boucher avec un bouchon de liège ordinaire ficelé au goulot et de chauffer au bain d'eau saturée de sel marin.

Avec l'*hydrazine,* ils donnent des *pyrazolones bisubstituées* formées suivant le schéma :



Ces pyrazolones sont entièrement nouvelles. Sauf pour les radicaux de poids moléculaire élevé, elles sont très bien cristallisées et très caractéristiques.

Préparation des pyrazolones. — Le meilleur procédé consiste à ajouter, à environ 4 ou 5 gr. d'éther β-cétonique, un léger excès d'*hydrate d'hydrazine*, puis une quantité d'alcool juste suffisante pour avoir une solution homogène. On chauffe ensuite le tout au bain-marie, avec réfrigérant à reflux, pendant 1 heure environ. On étend d'un peu d'eau et par refroidissement, la pyrazolone se dépose cristallisée. Il n'y a plus qu'à l'essorer et à la purifier.

A défaut d'hydrate d'hydrazine, on peut opérer comme il suit.

On humecte de 2 ou 3 fois son poids d'eau un léger excès de *sulfate d'hydrazine* qu'on décompose, peu à peu et à chaud, par la quantité correspondante de carbonate de potasse sec. Il se précipite du sulfate de potasse. On achève la précipitation en additionnant le liquide de deux ou trois fois son volume d'alcool et on filtre.

L'éther β-cétonique est alors ajouté à la liqueur filtrée et on chauffe le tout au bain-marie et au réfrigérant à reflux pendant 2 ou 3 heures.

Après avoir chassé la plus grande partie de l'alcool par distillation dans le vide, on reprend le résidu par l'eau; la pyrazolone se précipite. On l'essore et on la fait recristalliser.

Propriétés des pyrazones bisubstituées. — Ce sont des produits que purifie généralement très bien le benzène bouillant d'où ils déposent par refroidissement. On augmente ou l'on diminue la solubilité en ajoutant au benzène de l'alcool ou du pétrole.

Pour avoir les pyrazolones en belles paillettes à reflets brillants, on les fait recristalliser dans l'alcool étendu. Elles retiennent parfois de l'eau de cristallisation.

Elles s'altèrent lentement lorsqu'elles ne sont pas conservées dans des récipients scellés ou hermétiquement clos.

Lorsque le poids moléculaire de l'éther β-cétonique en jeu est très élevé, les pyrazolones correspondantes restent liquides mais

deviennent susceptibles de distiller dans le vide, sans décomposition appréciable, bien que leur température d'ébullition soit très élevée.

(Laboratoire de chimie organique de la Sorbonne, mars 1904.)

N° 107. — Sur quelques homologues des éthers butyryl- et isovalérylacétiques ; par M. René LOCQUIN.

I. — Par application de la méthode générale de préparation des éthers acylacétiques et substitués exposée dans le mémoire précédent (1), on obtient, en traitant le *C. butyrylacétylacétate d'éthyle* (2) *par l'iodure d'éthyle* au sein de l'alcoolate de soude :

1° *L'éthylbutyrylacétate d'éthyle* (3) :

$$CH^3\text{-}(CH^2)^2\text{-}CO\text{-}\underset{\displaystyle C^2H^5}{\underset{|}{CH}}\text{-}CO^2C^2H^5$$

éther bouillant de 105 à 108° (106-107)°) sous 13 mm. ; $D_4^0 = 0{,}971$ très difficilement séparable, par rectification, de l'éthylacétylacétate d'éthyle qui, on le sait, prend également naissance dans la réaction.

Si l'on a soin d'analyser les portions de queue de la distillation, on obtient les chiffres suivants : C, 64.32 ; H, 9.90 — calculé pour $C^{10}H^{18}O^3$: C, 64.52 ; H, 9.67.

En traitant la portion principale par l'hydrazine comme on l'a exposé quelques pages plus haut, il se forme *deux pyrazolones* qu'on peut séparer par cristallisation fractionnée.

L'une — identique à celle qu'on obtient en partant spécialement de l'éthylacétylacétate d'éthyle — constitue la *méthyl-3-éthyl-4-pyrazolone-5*.

Elle est presque insoluble dans le benzène bouillant, peu soluble dans l'éther et soluble dans l'eau bouillante. Elle se dépose de l'alcool en paillettes brillantes fondant, en se décomposant, à 190-191° (195-196° corr.) sur le bain de mercure. Trouvé : C, 57.29 ; H, 8.29 ; N, 22.13 — calculé pour $C^6H^{10}ON^2$: C, 57.14 ; H, 7.94 ; N, 22.22.

L'autre (correspondant à l'éthylbutyrylacétate), constitue la *propyl-3-éthyl-4-pyrazolone-5*.

(1) Bouveault et Locquin, mémoire précédent.

(2) Bouveault et Bongert, *Bull. Soc. chim.* (3), 1902, t. 27, p. 1049.

(3) *L'éthylbutyrylacétate d'éthyle* ou butyrylbutyrate d'éthyle a déjà été obtenu par des procédés tout différents par M. Hamonet [*Bull. Soc. chim.* (3), t. 2, p. 388] et par MM. Moureu et Delange (*ibid.*, 1904, t. 27, p. 387).

Elle est est peu soluble dans le benzène, assez soluble dans l'éther et peu soluble dans l'eau.

Elle se dépose de l'alcool étendu en paillettes brillantes qui, après un certain nombre de cristallisations seulement, présentent un point de fusion stationnaire à 162° (165-166° corr.), sur le bain de mercure. Trouvé : C, 62.03 ; H, 9.18 ; N, 17.84 — calculé pour $C^8H^{14}ON^2$: C, 62.33 ; H, 9.09 ; N, 18.18.

2° Le *Propylbutyrylacétate d'éthyle*

$$CH^3\text{-}(CH^2)^2\text{-}CO\text{-}CH\begin{cases}C^3H^7\\CO^2C^2H^5\end{cases},$$

s'obtient en partant du *C. butyrylacétylacétate d'éthyle* dont nous avons déjà parlé et de l'*iodure de propyle* normal.

Il renferme quelques traces de propylacétylacétate d'éthyle que la rectification ne peut enlever complètement.

La portion principale bout à 112-113° sous 10 mm. ; $D_4^0 = 0{,}958$. Trouvé : C, 66.11 ; H, 10.19 — calculé pour $C^{11}H^{20}O^3$: C, 66.00 ; H, 10,00.

La pyrazolone correspondante ou *dipropyl-3.4-pyrazolone-5* ne se forme que difficilement ; elle reste graisseuse ; distillée, elle bout de 190 à 200 sous 14 mm. et se prend en masse au bout d'un certain temps.

3° L'*isopropylbutyrylacétate d'éthyle*

$$CH^3\text{-}(CH^2)^2\text{-}CO\text{-}\underset{\displaystyle CO^2C^2H^5}{\underset{|}{CH}}\text{-}CH\begin{cases}CH^3\\CH^3\end{cases},$$

s'obtient comme le précédent, mais en partant de l'iodure d'isopropyle. Le rendement est très faible.

La portion principale bout vers 111° sous 14 mm. ; $D_4^0 = 0{,}962$. Trouvé : C, 64.96 ; H, 10.17 — calculé pour $C^{11}H^{20}O^3$: C, 66.00 ; H, 10.00.

La pyrazolone correspondante ou *propyl-3-isopropyl-4-pyrazolone-5* n'a pu être purifiée suffisamment. Dans les conditions où nous l'avons obtenue elle fond à 131° (133° corr.) sur le mercure. Trouvé : C, 63.28 ; H, 9.93 ; N, 17.18 — calculé pour $C^9H^{16}ON^2$: C, 64.29 ; H, 9.52 ; N, 16.70.

4° L'action de l'*iodure de capryle secondaire* (provenant de l'alcool octylique de l'huile de ricin) sur le même *C. butyrylacétyl-*

acétate d'éthyle fournit le *capryl (second.)-butyrylacétate d'éthyle*

$$CH^3\text{-}CH\text{-}C^6H^{13}$$
$$CH^3\text{-}(CH^2)^2\text{-}CO\text{-}CH\text{-}CO^2C^2H^5,$$

qui se forme avec un rendement de 30 0/0; bout à 166° sous 16 mm.; $D_4^0 = 0{,}934$. Trouvé : C, 70.76; H, 11.38 — calculé pour $C^{16}H^{30}O^3$: C, 71.11; H, 11.11.

La pyrazolone correspondante ne se forme que difficilement; elle reste liquide et bout vers 270° sous 30 mm. en se décomposant partiellement.

II. *Dérivé du C. isovérylacétylacétate d'éthyle* (1). — 140 gr. de cet éther dicétonique traités par l'iodure d'éthyle fournissent 110 gr. d'*éthylisovérylacétate d'éthyle*

$$\begin{matrix} & & C^2H^5 \\ CH^3 & & | \\ & \rangle CH\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}CH\text{-}CO^2C^2H^5, \\ CH^3 & & \end{matrix}$$

ce qui représente un rendement de 84 à 85 0/0 de la théorie.

L'éthylisovérylacétate d'éthyle, dont le poids moléculaire est suffisamment élevé pour qu'on puisse éliminer complètement par distillation la petite quantité d'éthylacétylacétate qui prend également naissance, constitue un produit sensiblement pur dans toute sa masse. Il bout à 107-108° sous 11 mm.; $D_4^0 = 0{,}959$. Trouvé : C, 65.40; H, 10.50 — calculé pour $C^{11}H^{20}O^3$: C, 66.00; H, 10.00.

Traité par l'hydrazine, il fournit assez facilement l'*isobutyl-3-éthyl-4-pyrazolone-5*, assez soluble dans l'éther et se déposant de l'alcool étendu en fines aiguilles fondant à 104-105° (106 corr.) et renfermant une demi-molécule d'eau de cristallisation. Trouvé : C, 61.38; H, 9.45; N, 15.71 — calculé pour $C^9H^{16}N^2O + 1/2\,H^2O$: C, 61.02; H, 9.17; N, 15.82.

N° 108. — Sur quelques homologues des éthers caproyl- et isocaproylacétiques; par M. René LOCQUIN.

Comme leurs homologues, ces nouveaux éthers β-cétoniques ont été obtenus par application de la méthode précédemment décrite (2).

(1) Bouveault et Bongert, *Bull. Soc. chim.*, 3e série, 1902, t. 27, p. 1049. — Ces deux auteurs décrivent cet éther comme bouillant à 118° sous 12 mm. Nous avons trouvé 122° sous la même pression.

(2) Bouveault et Locquin, Méthode générale de préparat. des éthers acylacétiques et substitués (mémoire antérieur).

I. — *Dérivés du C. caproylacétylacétate d'éthyle* (1).

1° *Action de l'iodure de méthyle : Méthylcaproylacétate d'éthyle* $CH^3-(CH^2)^4-CO-\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{CH}}-CO^2C^2H^5$. — 100 gr. d'éther dicétonique donnent 53 gr. d'éther acylacétique substitué pur, soit un rendement de 61 0/0 de la théorie. Cet éther bout à 128-129° sous 12 mm.; $D_4^0 = 0{,}963$. Trouvé : C, 66.25; H, 10.43 — calculé pour $C^{11}H^{20}O^3$: C, 66.00; H, 10.00.

Sa pyrazolone ou *amyl-3-méthyl-4-pyrazolone-5* se forme facilement et cristallise dans le benzène bouillant et dans l'alcool étendu en lamelles brillantes fondant à 161° (164-165° corr.) sur le bain de mercure. Trouvé : C, 64.18; H, 9.92; N, 16.75 — calculé pour $C^9H^{16}N^2O$: C, 64.29; H, 9.52; N, 16.70.

2° *Action de l'iodure d'éthyle : Ethylcaproylacétate d'éthyle* $CH^3-(CH^2)^4-CO-\underset{\displaystyle C^2H^5}{\underset{|}{CH}}-CO^2CH^5$, s'obtient avec un rendement de 74 0/0, bout à 128-129° sous 13 mm., $D_4^0 = 0{,}932$. Rougit une solution de $FeCl^3$ à chaud seulement. Trouvé : C, 67.58; H, 10.35 — calculé pour $C^{12}H^{22}O^3$: C, 67.29; H, 10.29.

La pyrazolone correspondante ou *amyl-3-éthyl-4-pyrazolone-5*, ne se forme pas aisément. Elle est insoluble dans le pétrole et dans l'eau; cristallise du benzène bouillant en lamelles brillantes fondant à 136° (138-139° corr.) sur le Hg. Trouvé : C, 65.95; H, 9.85; N, 15.49 — calculé pour $C^{10}H^{18}N^2O$: C, 65.93; H, 9.89. N, 15.39.

3° *Action de l'iodure de capryle secondaire : Capryl (second.). Caproylacétate d'éthyle* $CH^3-(CH^2)^4-CO-\underset{\displaystyle CH^3-CH-C^6H^3}{\underset{|}{CH}}-CO^2C^2H^5$, se forme avec un rendement moyen de 27 à 30 0/0 et bout à 183-184° sous 11 mm.; $D_0^4 = 0{,}925$. Il colore à peine en violet une solution alcoolique de $FeCl^3$ et ne colore pas une solution aqueuse du même réactif où il est insoluble. Il ne se dissout pas dans la potasse à 25 0/0. Trouvé : C, 72.11; H, 11.62 — calculé pour $C^{18}H^{34}O^3$: C, 72.48; H, 11.41.

Dans cette préparation, on recueille d'abondantes portions inférieures.

Grâce au gros poids moléculaire des radicaux capryle et caproyle,

(1) Bouveault et Bongert, *Bull. Soc. chim.* (3), 1902, t. 27, p. 1049. — René Locquin, *Comptes rendus*, 1902, t. 135, p. 108.

on peut arriver à une séparation, plus nette que dans les cas précédents, des divers composés qui constituent ces portions inférieures.

La fraction avant 100° sous 17 mm., insoluble dans la soude, renferme du *caprylène* (environ 18 0/0 du poids total), du *caproate d'éthyle* (environ 15 0/0 du poids total), de la *méthylamylcétone* et de l'alcool caprylique (ensemble, environ 10 0/0).

La fraction intermédiaire 100-175° sous 11 mm. est à peu près complètement soluble dans la potasse à 8 0/0.

De la portion insoluble dans l'alcali, on extrait (environ 6 0/0 du total) du *capryl* (second.) *acétylacétate d'éthyle* bouillant vers 147° sous 12 mm. et que nous avons caractérisé par son sel de cuivre *vert* et par sa *pyrazolone* fondant, comme l'on sait (1), à 135° (137° corr.) sur le bain de mercure.

De la portion insoluble dans la soude à 8 0/0, on régénère (environ 10 0/0 du poids total) un éther bouillant vers 116-117° sous 20 mm. et qui, par saponification, fournit un acide décomposable par la chaleur en acide carbonique et acétone bouillant à 150-152°.

On a donc affaire à un éther β-cétonique.

La semicarbazone de l'acétone précédente f. à 122° (123-124° corr.) sur le bain de mercure, constante identique à celle qu'ont obtenue MM. Moureu et Delange (2) pour la semicarbazone de la *méthylamylcétone* préparée par des procédés tout différents. Le point d'éb. de cette dernière concordant d'ailleurs avec celui que nous avons constaté, la nature de l'éther β-cétonique bouillant vers 116-117° sous 20 mm. se trouve ainsi précisée. Cet éther est constitué par du *caproylacétate d'éthyle* $CH^3-(CH^2)^4-CO-CH^2-CO^2C^2H^5$ renfermant encore, comme l'analyse ci-dessous en témoigne, une trace d'impuretés. Trouvé : C, 65.82; H, 10.12 — calculé pour $C^{10}H^{18}O^3$: C, 54.52; H, 9.67.

La pyrazolone qu'on obtient en partant du caproylacétate d'éthyle est, comme l'on pouvait s'y attendre, identique à celle qu'ont obtenue MM. Bouveault et Bougert (3) en partant du caproylacétate de méthyle. Elle constitue l'*amyl* (norm.) *3-pyrazolone-5* et fond à 195° (200-201° corr.) sur le bain de mercure. Le caproylacétate d'éthyle n'a pas encore été décrit. Il est très facilement saponifiable à froid par la potasse étendue.

L'*acide caproylacétique* est solide et insoluble dans l'eau.

(1) Bouveault et Locquin, *Comptes rendus*, 1902, t. 135, p. 179.
(2) Moureu et Delange, *Bull. Soc. chim.*, 3e série, 1901, t. 25, p. 422.
(3) Bouveault et Bongert, *Bull. Soc. chim.*, 3e série, 1902, t. 27, p. 1092.

Contrairement aux acides acétylacétiques, substitués ou non, il est relativement stable. En le dissolvant dans le pétrole 40-60° et en refroidissant cette solution à l'aide d'un mélange de glace et de sel, il cristallise en belles paillettes brillantes f. à 73-74° avec dégagement d'anhydride carbonique. On peut le conserver, sans altération, dans un tube de verre scellé et rempli de gaz carbonique. Trouvé : C, 61.02; H, 9.4 — calculé pour $C^8H^{14}O^3$: C. 60.76; H, 8.86.

II. — *Dérivé du C. isocaproyl (naturel) acétylacétate d'éthyle*

$$C^5H^{11}\text{-}CO\text{-}CH\begin{matrix}\nearrow CO^2C^2H^5\\ \searrow CO\text{-}CH^3\end{matrix}.$$

Cet éther dicétonique n'a pas encore été décrit.

L'acide isocaproïque (?) (1) qui nous a servi de point de départ provenait de la saponification du cyanure correspondant (2).

Ce dernier résultait lui-même de l'action du cyanure de potassium sur le chlorure d'amyle *ordinaire* obtenu en chauffant, en autoclave, l'alcool amylique de fermentation avec l'acide chlorhydrique.

L'alcool amylique de fermentation renfermant, à côté d'alcool isoamylique proprement dit, une notable quantité de *méthyl-2-butanol-1* $\begin{matrix}CH^3\text{-}CH^2\text{-}CH\text{-}CH^2OH\\ \quad\quad\quad\

proyl (*naturel*) *acétylacétate d'éthyle*, soit un rendement d'environ 47 0/0 de la théorie.

Cet éther dicétonique bout à 133-134° sous 13 mm; $D_4^0 = 1{,}032$. Trouvé : C, 62.61; H, 9.01 — calculé pour $C^{12}H^{20}O^4$: C, 63.13; H, 8.77.

Action de l'iodure de méthyle. — 88 gr. de l'éther dicétonique précédent fournissent 58 gr. de *méthylisocaproyl* (naturel) *acétate d'éthyle* (rendement d'environ 75 0/0 de la théorie).

Le *méthylisocaproyl* (naturel) *acétate d'éthyle* bout à 117-118° sous 13 mm.; $D_4^0 = 0{,}961$. Trouvé : C, 65.62; H, 10.34 — calculé pour $C^{11}H^{20}O^3$: C, 66.00; H, 10.00.

La pyrazolone correspondante ou *Isoamyl* (naturel) *3-méthyl-4-pyrazolone-5* se forme aisément et constitue des lamelles brillantes assez solubles dans l'éther et dans la benzine et se déposant en paillettes de l'alcool aqueux. Elle fond à 173-174° (177-178° corr.) sur le bain de mercure. Trouvé : C, 64.25; H, 9.70; N, 16.39 — calculé pour $C^9H^{16}N^2O$: C, 64.29; H, 9.52; N, 16.70.

(Laboratoire de chimie organique de la Faculté des sciences de Paris, mars 1904.)

N° 109. — Sur l'alcool isoamylique synthétique et l'alcool amylique du commerce; par M. René LOCQUIN.

Bien qu'il ne soit ignoré de personne que l'alcool amylique ordinaire du commerce soit un mélange, en proportions variables, d'alcool isoamylique proprement dit et d'alcool actif ou *méthyl-2-butanol-1*, il arrive souvent qu'on part de ce mélange comme matière première pour certaines préparations.

Il en résulte qu'on obtient des produits dont les constantes ne sont pas nettes ou qui, suivant les échantillons examinés, ne sont pas toujours identiques entre elles.

Ayant eu besoin, pour certaines caractérisations, de produits dont la constitution fut bien établie, j'ai préparé, par application de l'élégante réaction de M. Grignard (1), une certaine quantité d'*alcool isoamylique synthétique*.

Pour cela, je suis parti du chlorure d'isobutyle soigneusement rectifié à la colonne Le Bel et obtenu lui-même par action de l'acide chlorhydrique sur l'alcool isobutylique ordinaire dont la constitution n'est pas contestée.

Après avoir condensé le magnésium à cet éther chlorhydrique,

(1) Grignard et Tissier, *Comptes rendus*, 1902, t. 134, p. 107.

j'ai fait réagir le trioxyméthylène sec sur le dérivé chloro-magnésien en solution dans l'éther anhydre.

J'ai obtenu, avec un rendement net de 50 0/0 de la théorie, de l'alcool isoamylique synthétique bouillant à 129°,5-130°,5 (131 corr.) sous 765 mm.; $D_4^0 = 0{,}823$.

Traité par l'iode et le phosphore cet alcool synthétique fournit l'iodure correspondant bouillant *nettement à point fixe* à 145-146° (147 corr.) sous 765 mm. tandis que, rectifié dans les mêmes conditions de quantité et de pression, l'iodure d'*amyle ordinaire* bout de 144-150°, c'est-à-dire dans des limites de température beaucoup plus larges.

Si l'on ajoute $4^{gr}4$ (1/20 de molécule) d'alcool isoamylique synthétique à une solution de 6 gr. (quantité correspondante) d'isocyanate de phényle dans 20 ou 25 gr. d'éther de pétrole 40-60°, il ne tarde pas à se former, au sein du liquide, des cristaux de la *phényluréthane correspondante* c'est-à-dire de *phénylcarbamate d'isoamyle synthétique* $C^6H^5\text{-}NH\text{-}CO\text{-}OCH^2\text{-}CH^2\text{-}CH{<}^{CH^3}_{CH^3}$.

Ces cristaux essorés et séchés fondent avant toute purification à 54°, et, après recristallisation dans le pétrole additionné d'éther, ils fondent nettement à 57-58° sur le bain de mercure. Trouvé : C, 69.73; H, 8.56; N, 6.94 — calculé pour $C^{12}H^{17}O^2N$: C, 69.56; H, 8.21; N, 6.76.

Au contraire, préparée dans les mêmes conditions, *la phényluréthane correspondant à l'alcool amylique ordinaire soigneusement rectifié*, fond *brute*, à 40°, soit 14° plus bas que le produit d'origine synthétique. Elle est tellement soluble dans les divers réactifs, qu'il est très difficile de la purifier par cristallisation; aussi W. Hoffmann (1), le seul auteur qui fasse mention d'un semblable composé, n'a-t-il pu l'obtenir dans de bonnes conditions.

Comme on le voit, la différence, entre les constantes des dérivés de l'alcool isoamylique ordinaire et les constantes des dérivés de l'alcool isoamylique synthétique peut être énorme lorsqu'il s'agit de dérivés immédiats.

Elle est encore très appréciable lorsqu'il s'agit de dérivés même lointains.

Nous aurons, au cours de publications ultérieures, plusieurs fois l'occasion de revenir sur cette observation. Nous insistons dès maintenant sur la nécessité, qui s'impose pour les identifications, lorsqu'on donne les constantes d'un produit renfermant le radical

(1) W. Hoffmann, *Lieb. Ann. Ch.*, 1850, t. 74, p. 16.

amyle, de toujours spécifier, — comme je l'ai fait dans le mémoire précédent — *s'il s'agit d'un radical amylique d'origine synthétique ou d'origine naturelle.*

(Laboratoire de chimie organique de la Faculté des sciences de Paris, mars 1904.)

N° 110. — Sur la mannamine, nouvelle base dérivée du mannose ; par M. E. ROUX.

Nous avons montré, M. Maquenne et moi, que la méthode générale de préparation des amines primaires par réduction des oximes, s'appliquait aux sucres réducteurs et nous avons décrit la glucamine, qui s'obtient en traitant la glucosoxime par l'amalgame de sodium (1). J'ai fait connaître, depuis, la galactamine, la xylamine et l'arabinamine, qu'on obtient de la même manière en partant du galactose, du xylose ou de l'arabinose.

Afin de compléter la série des amines dérivant des principaux aldoses, j'ai préparé la mannamine, c'est-à-dire la base qui correspond au mannose.

Il n'est pas nécessaire de partir du mannose pur et cristallisé pour obtenir la mannosoxime destinée à la réduction. Voici le procédé que j'ai employé : on délaye 100 gr. de poudre de corrozo avec 150 gr. d'acide sulfurique à 70 0/0 et, après 15 heures de digestion, on étend à 2 litres, puis on chauffe à l'autoclave, à 105°, pendant 1 heure et demie. Après saturation par la craie, on concentre au bain-marie et on décolore par le noir animal. Lorsque, par la concentration, la solution à été amenée au volume de 150 cc. on ajoute 80 cc. d'alcool et on filtre à chaud. La liqueur ambrée ainsi obtenue est évaporée jusqu'à ce qu'elle ne pèse plus que 125 gr. et, à ce moment, additionnée de 80 gr. d'alcool. On obtient ainsi une solution de mannose brut qu'il suffit de traiter par l'hydroxylamine pour avoir la mannosoxime.

La solution alcoolique d'hydroxylamine se prépare en ajoutant à $25^{gr},7$ de chlorhydrate de cette base, dissous dans 12 cc. d'eau, un alcoolate formé par $8^{gr},3$ de sodium et 130 cc. d'alcool absolu ; après quoi l'on filtre à la trompe pour séparer le chlorure de sodium.

La solution de mannose brut est versée dans l'hydroxylamine tiède et, après 10 minutes de chauffe au bain-marie, le liquide est placé dans un col droit. Par amorçage la cristallisation de la

(1) *Bull. Soc. chim.*, 3e série, 1901, t. 25, p. 586.

mannosoxime est rapide; elle peut être séparée dès le lendemain, sous la forme d'un produit cristallin, à peine coloré en jaune clair, pesant environ 57 gr.

Le rendement en oxime est aussi avantageux, en procédant ainsi, qu'en partant de la quantité de mannose pur équivalente a celle que contient le sirop brut précédent.

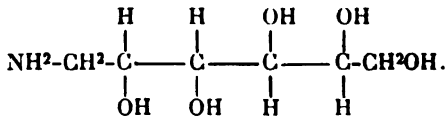
La réduction de la mannosoxime par l'amalgame de sodium se fait de la façon déjà décrite pour la glucamine. L'extraction de la base formée se fait également de la même manière, cependant, à cause de l'insolubilité du sulfate de mannamine dans l'alcool à 95°, il est nécessaire de se servir d'alcool à 80° seulement. Comme pour la glucamine, on sépare la mannamine à l'état d'oxalate, sel facile à purifier.

100 gr. de poudre de corrozo donnent ainsi 39 gr. d'oxalate de mannamine pur.

En traitant l'oxalate pur par un lait de chaux en quantité théorique, on obtient la base. Pour la débarrasser de l'oxalate de chaux qui s'y trouve dissous en quantité notable, on évapore la solution aqueuse dans le vide et on reprend le sirop par l'alcool à 60°. Celui-ci, chassé par distillation dans le vide, abandonne la mannamine sous la forme d'une masse blanche, confusément cristalline. ayant une saveur de lessive très prononcée avec un léger goût sucré plus net que celui de la glucamine.

La mannamine est très soluble dans l'eau, mais elle n'est pas hygroscopique. Lorqu'on la maintient quelque temps à l'étuve à 105° elle jaunit et perd de l'ammoniaque. Son point de fusion est 139°. En solution à 10 0/0, son pouvoir rotatoire $[\alpha]_D$ est — 2°, sans multirotation; elle est donc moins lévogyre que ses isomères connus. L'analyse a donné les résultats suivants, trouvé : C, 39.60; H, 8.50; N, 7.53 — calculé : C, 39.78; H, 8.29; N, 7.73.

La mannamine représente, d'après la notation de M. Maquenne, l'amino-1-hexanepentol $\frac{4.5}{2.3}6$



Par l'ensemble de ses propriétés elle ressemble plus à la glucamine qu'à la galactamine. Son action sur les sels métalliques est semblable à celle de ses isomères, toutefois elle précipite le sulfate

de nickel et donne avec le bichlorure de mercure un précipité blanc amorphe, insoluble dans un excès de base.

M. Maquenne a montré, récemment (1), que la mannamine se forme en même temps que la glucamine, lorsqu'on réduit l'isoglucosamine par l'amalgame de sodium, conformément aux prévisions de la théorie.

Voici la description de quelques-uns de ses sels et de ses dérivés :

Oxalate neutre $(C^6H^{13}O^5NH^2)^2C^2O^4H^2$. — Ce sel, très soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool, cristallise facilement dans l'alcool à 60° en lamelles brillantes ayant la forme de losanges, fusibles à 186°. Chauffé quelque temps au-dessus de son point de fusion il perd 1 molécule d'eau et se transforme en dimannoxamide. Son pouvoir rotatoire $[\alpha]_D$ en solution à 10 0/0 est $+4°,25$, alors que ses isomères sont tous lévogyres. L'analyse a donné les résultats suivants, trouvé : C, 37.25; H, 7.20; N, 6.16; acide oxalique, 19.81 — calculé : C, 37.17; H, 7.08; N, 6.19; acide oxalique, 19.91.

Sulfate $SO^4(NH^2C^6H^{13}O^5)^2$. — La saturation de la base par l'acide sulfurique normal, au moyen des indicateurs habituels se fait nettement et donne le chiffre théorique. La solution étant évaporée à sec et le résidu dissous dans l'alcool méthylique on obtient le sel cristallisé en minces et fines lamelles de forme naviculaire, très solubles dans l'eau et insolubles dans l'alcool.

Chlorhydrate $HCl.NH^2C^6H^{13}O^5$. — Ce sel cristallise en aiguilles arborescentes très solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool. Le dosage du chlore a donné 16.15, calculé 16.32.

Chloroplatinate $(C^6H^{13}O^5NH^2HCl)^2PtCl^4$. — On l'obtient en mélangeant avec le sel précédent un léger excès de chlorure de platine puis en ajoutant de l'alcool jusqu'à formation d'un trouble persistant à chaud. Le sel se dépose assez rapidement sous la forme d'une poudre cristalline jaune clair, formée d'aiguilles prismatiques groupées en houppes, très solubles dans l'eau et peu solubles dans l'alcool. Pt dosé 25.48, calculé 25.20.

Dimannoxamide $\begin{matrix} CO\text{-}NH^2C^6H^{13}O^5 \\ | \\ CO\text{-}NH^2C^6H^{13}O^5 \end{matrix}$. — Obtenue en deshydratant l'oxalate par fusion tranquille dans une capsule de platine jusqu'à cessation de réaction avec le chlorure de calcium. Ce corps est

(1) *Bull Soc. chim.*, 3e série, 1903, t. 29, p. 1216,

assez soluble dans l'eau et dans l'alcool chauds, il cristallise dans l'alcool à 60° en minces lamelles hexagonales fusibles à 218-219°. Par ébullition avec la potasse il régénère l'oxalate. Ac. oxalique trouvé : 21.59, calculé 21.63.

Benzalmannamine $C^6H^5CH=NH^2C^6H^{13}O^5$. — Obtenue par réaction directe de l'aldéhyde benzoïque bouillante sur la mannamine, elle cristallise, après addition d'alcool à la solution, en petits cristaux naviculaires dont l'axe est déformé en S, qui fondent à 183°, au bloc Maquenne en se décomposant. Elle est insoluble dans l'eau, au contact de laquelle elle se décompose assez rapidement à froid, en régénérant ses éléments. L'analyse a donné les résultats suivants, trouvé : C, 57.65; H, 7.10; N, 5.27 — calculé : C, 57.99; H, 7.06; N, 5;20.

Acétylacétone-mannamine $\begin{matrix}CH^3\text{-}CO\text{-}CH^2\\CH^3\end{matrix}\!>\!C=NC^6H^{13}O^5$. — On l'obtient en dissolvant la mannamine dans l'acétylacétone bouillante. Après addition d'alcool à la solution, elle cristallise en aiguilles extrêmement fines et longues, groupées en pinceaux, fusibles à 172°. Très soluble dans l'eau, qui ne l'altère pas, elle est assez soluble dans l'alcool. Elle est hydrolysée rapidement par ébullition avec les acides étendus. L'analyse a donné les résultats suivants, trouvé : C, 50.18; H, 8.17; N, 5.36 — calculé : C, 50.19; H, 7.99; N, 5.32.

Mannamine-urée $NH^2\text{-}CO\text{-}NHC^6H^{13}O^5$. — On la prépare par réaction du cyanate de potasse sur le sulfate de mannamine. Elle cristallise dans l'alcool en fines aiguilles prismatiques groupées en houppes, fusibles à 97-98°. Par une chauffe ménagée ce corps se décompose en dégageant de l'eau et du carbonate d'ammoniaque; le résidu fondu, à peine coloré, ne réduit pas la liqueur de Fehling. Il laisse cristalliser lentement de très petites aiguilles, qui paraissent être un produit de déshydration, dont je n'ai pu établir la composition, car il est peu abondant. L'hypobromite de sodium décompose la mannamine-urée à la façon de ses isomères. L'analyse a donné les résultats suivants, trouvé : C, 37.37; H, 7.35; N, 12.44 — calculé : C, 37.50; H, 7.14; N, 12.50.

Mannamine phénylurée $C^6H^5NH\text{-}CO\text{-}NHC^6H^{13}O^5$. — L'isocyanate de phényle, en quantité théorique, réagit sur la mannamine dissoute dans la pyridine bouillante et donne une phénylurée cristallisée en lamelles allongées, trapézoïdales, peu soluble dans l'alcool et dans l'eau, fusible à 202°. L'analyse a donné les résul-

tats suivants, trouvé : C, 51.88; H, 6.54; N, 9.41 — calculé : C, 52.00; H, 6.66; N, 9.33.

Avec le carbanile en excès on obtient une phényluréthane, vraisemblablement pentacarbamique, présentant cette particularité d'avoir la même solubilité dans l'alcool que la diphénylurée qui se forme en même temps qu'elle et dont on ne peut la séparer. Cette propriété la distingue de ses isomères connus, qui sont à peu près insolubles dans tous les réactifs.

Mercapto-mannoxazoline $HS-C\begin{cases} N-CH^2 \\ O-CH-(CHOH)^3-CH^2OH \end{cases}$. — Nous avons montré, M. Maquenne et moi, que le sulfure de carbone réagit à 100° sur les polyoxyamines en solution aqueuse concentrée, en donnant des mercapto-oxazolines (1). Le corps obtenu par l'action de ce réactif sur la mannamine est formé de petits cristaux prismatiques, fusibles à 216°, assez solubles dans l'eau et peu solubles dans l'alcool. Il donne avec le nitrate d'argent en excès, un dérivé blanc, insoluble, qui se forme très rapidement à chaud, mais en se colorant, et qui cristallise lentement en petites aiguilles. Ce corps est analogue à celui que donne, dans les mêmes conditions, son isomère dérivé de la glucamine. L'analyse a donné les résultats suivants, trouvé : C, 37.81 ; N, 6.37; S, 14.53 — calculé : C, 37.66; N, 6.28; S, 14.35.

Ces recherches montrent bien la généralité de la méthode de réduction des oximes pour les sucres réducteurs aldéhydiques. Dans tous les cas étudiés jusqu'ici on a obtenu des amino-alcools, que nous nous proposons de désigner sous le terme générique de *glucamines*, nom de l'amine qui est le type de la série, afin de distinguer ces bases des autres sucres aminés, tels que les imines et les osamines.

N° 111. — Sur l'éthylcarbylamine dibromée ; par M. H. GUILLEMARD.

L'atome de carbone divalent dont M. A. Gautier a montré l'existence dans la molécule des carbylamines peut être saturé [Tcherniack (2), Nef (3)] par deux atomes d'halogène. L'étude de ces corps et de leurs dérivés n'a pas été faite ; je l'ai reprise et je

(1) Maquenne et Roux, *Comptes rendus*, t. **134**, p. 1589.
(2) *Comptes rendus*, t. **84**, p. 711.
(3) *Lieb. Ann. Ch.*, t. **270**, p. 257.

résume ici les résultats que j'ai obtenus en m'adressant à l'éthylcarbylamine et au brome.

Action du brome sur l'éthylcarbylamine en présence de l'eau. — Quand on met en présence d'eau de brome une petite quantité d'éthylcarbylamine, le mélange s'échauffe, se trouble et finalement se décolore ; par évaporation, il abandonne une petite quantité d'un corps cristallisé. Pour étudier cette réaction, j'ai placé une couche d'éthylcarbylamine sur de l'eau distillée dans laquelle j'ai fait passer un courant d'air chargé de brome ; dans ces conditions, le liquide s'échauffe et se trouble, la couche de carbylamine disparaît peu à peu, tandis qu'il se forme un liquide huileux très dense qui disparaît à son tour en dégageant des bulles gazeuses ; le liquide évaporé au B.-M. dégage beaucoup de HBr et laisse un résidu cristallin qui, après purification, s'est montré constitué par du bromhydrate d'éthylamine, fondant à 151° ; quant aux gaz dégagés pendant la réaction, ils sont formés de CO^2 et HBr ; la formule est donc la suivante :

$$C^2H^5\text{-}N{=}C + Br^2 + 2H^2O = C^2H^5NH^2HBr + CO^2 + HBr.$$

La fixation du Br sur l'éthylcarbylamine ne peut donc se réaliser qu'à l'abri de toute trace d'humidité.

Préparation de l'éthylcarbylamine dibromée. — Si on mélange directement le brome à l'éthylcarbylamine, la réaction est extrêmement vive et le composé résultant de la combinaison se résinifie ; il faut avoir recours à un solvant commun inerte, chloroforme ou sulfure de carbone soigneusement purifiés et desséchés ; le chloroforme impur contient des corps tels que l'oxychlorure de carbone et l'éther chloroxycarbonique qui réagissent vivement sur l'éthylcarbylamine. Si à 5 gr. d'éthylcarbylamine dissoute dans vingt fois son poids du solvant choisi on ajoute goutte à goutte une solution de 15 gr. de brome dans son poids du même solvant, la couleur du brome n'apparaît dans la liqueur que lorsqu'on a ajouté une molécule de brome à une molécule d'éthylcarbylamine ; la liqueur lavée rapidement avec de l'eau légèrement alcalinisée, séchée sur $CaCl^2$, laisse déposer, si on l'abandonne à l'évaporation lente sous la cloche dans le vide, des cristaux incolores ou légèrement jaunâtres qui sont des aiguilles groupées en mamelons. Ce corps est caractérisé par son extrême instabilité. Au contact de l'air, il répand d'abondantes fumées, attire vivement l'humidité, se liquéfie et se décompose en dégageant HBr ; dans le vide sec et à la lumière il se dissocie à la longue en ses deux composants.

Il pique vivement les yeux et détermine très rapidement de la conjonctivite.

L'analyse de ce corps présentait une réelle difficulté, en raison même de son instabilité ; je suis parvenu, à l'aide d'un tour-de-main que je ne puis décrire ici, à y doser le brome d'une façon satisfaisante ; mes trois dernières analyses m'ont donné les chiffres suivants, Br 0/0 trouvé : 73,6, 73,8, 73,9 ; calculé pour $C^2H^5NCBr^2$: 74,3.

Ce corps soumis à l'action de la chaleur fond à 50-55° en se sublimant partiellement et donnant naissance à un liquide qui distille à la pression ordinaire à 145-147° sans décomposition notable ; mais à la moindre surchauffe, il se produit une brusque réaction de polymérisation ; toutes les parois de l'appareil se recouvrent de fines aiguilles, plus ou moins colorées en jaune et il reste un résidu noir résineux. Si au contraire on fait le vide dans l'appareil, le liquide distille sans décomposition à 100° sous la pression de 165 mm. de mercure, à 93-94° sous la pression de 110 mm., à 84° sous la pression de quelques millimètres. Ce liquide se prend en une masse cristalline s'il ne contient aucune trace du solvant ; dans le cas contraire, et c'est ce qui se produit quand on fractionne directement sa solution, il ne cristallise que partiellement et peut même rester liquide ; on l'obtient toujours à l'état cristallin par un séjour suffisamment prolongé dans le vide en présence de corps absorbants convenables ; l'analyse m'a d'ailleurs montré que dans tous les cas il s'agit bien de l'éthylcarbylamine dibromée.

Action de l'eau. — Mis au contact de l'eau, les cristaux d'éthylcarbylamine dibromée se résolvent immédiatement en un liquide huileux très dense qui ne tarde pas à dégager de nombreuses bulles de CO^2, tandis que l'eau donne les réactions de HBr et abandonne par évaporation du bromhydrate d'éthylamine ; ce fait fournit la preuve que la réaction notée ci-dessus se produit en deux phases :

$$C^2H^5\text{-}N{=}C + Br^2 = C^2H^5\text{-}N{=}C{=}Br^2,$$

$$C^2H^5\text{-}N{=}C{=}Br^2 + 2H^2O = C^2H^5NH^2HBr + CO^2 + HBr.$$

Action de l'hydrogène sulfuré. — Si dans une solution sulfocarbonique d'éthylcarbylamine dibromée on fait passer un courant de H^2S sec, on ne tarde pas à voir se former un abondant précipité blanc qui, séparé de la liqueur, se présente sous la forme d'un corps cristallisé, fumant à l'air, hygroscopique, immédiatement décomposé par l'eau ; il ne contient pas de soufre et le dosage du

brome a donné les chiffres suivants : (I) poids de matière, 0gr,2314; AgBr, 0gr,4342 ; (II) poids de matière : 0gr,2507 ; AgBr : 0gr,4730 ; — soit en centièmes, trouvé : Br, 79.90 et 80.31 — calculé pour : $C^2H^5NCBr^2HBr$: Br, 81.08.

La liqueur sulfocarbonique fournit à la distillation une petite quantité d'un liquide bouillant à 129-131° et possédant l'odeur piquante qui caractérise les sénévols.

Il semble donc qu'une première phase de la réaction ait donné naissance à l'éthylsénévol :

$$C^2H^5\text{-}N{=}C{=}Br^2 + H^2S = C^2H^5\text{-}N{=}C{=}S + 2HBr,$$

et que HBr mis en liberté soit entré en combinaison avec l'éthylcarbylamine dibromée non décomposée :

$$C^2H^5\text{-}N{=}C{=}Br^2 + HBr = C^2H^5\text{-}N{=}C{=}Br^2\text{-}HBr.$$

Il est vraisemblable que, dans ce composé, la molécule d'acide bromhydrique se fixe sur l'azote trivalent pour en occuper les deux valences libres et constituer ainsi un véritable *bromure d'éthyldibromocarbylammonium*.

Action de l'acide chlorhydrique. — Je n'ai pas essayé de combiner directement l'acide bromhydrique à l'éthylcarbylamine dibromée, mais j'ai fait cet essai avec l'acide chlorhydrique. Un courant de HCl sec dirigé dans une solution sulfocarbonique de la carbylamine bromée y détermine immédiatement la formation d'un abondant précipité cristallin qui, traité comme précédemment, a donné à l'analyse les chiffres suivants : poids de matière, 0gr,4125 ; AgCl + AgBr, 0gr,6687 ; — soit en centièmes, trouvé : AgCl + AgBr : 162.13 — calculé pour : $C^2H^5NCBr^2$.HCl, 163.61.

Ils s'agit donc là du *chlorure d'éthyldibromocarbylamonium*.

Action de l'iodure d'éthyle. — Si à une solution sulfocarbonique de carbylamine bromée on ajoute un excès d'iodure d'éthyle, on constate une notable élévation de température ; si on distille, il reste un liquide huileux fortement coloré qui se décompose vivement avec abondant dégagement de vapeur d'iode si on cherche à le distiller, même dans le vide. Ce corps qui ne se prête pas à l'analyse constitue vraisemblablement l'*iodure de diéthyldibromocarbylammonium* correspondant aux composés ci-dessus décrits.

Action de l'alcool. — Elle est analogue à celle de l'eau, mais plus violente. Si, à de l'éthylcarbylamine bromée pure, on ajoute de l'alcool absolu, les deux corps réagissent avec un dégagement de chaleur tel que le mélange est projeté. Si on opère en solution

sulfocarbonique étendue, ont peut après la réaction séparer de la liqueur, de l'acide bromhydrique, du bromure d'éthyle, un liquide passant à la distillation entre 110 et 120° et un faible résidu constitué par du bromhydrate d'éthylamine. Le liquide qui passe entre 110 et 120° est décomposé par l'eau avec formation de CO^2, HBr et bromhydrate d'éthylamine ; il se montre identique au bromhydrate d'isocyanate d'éthyle décrit par Gal (*Bull. Soc. chim.*, 1866, t. 2, p. 435). La réaction semble donc pouvoir se formuler :

$$C^2H^5\text{-}N{=}C{=}Br^2 + C^2H^5OH = C^2H^5Br + C^2H^5\text{-}N{=}C{=}O\text{-}HBr.$$

Action des sulfures et des oxydes métalliques. — Les sulfures de Cu et Ag réagissent facilement, déjà à froid, pour donner l'éthylthiocarbimide identique à celui obtenu en petite quantité par l'action de H^2S. — L'oxyde mercurique réagit à froid pour donner l'isocyanate d'éthyle.

Action de l'ammoniaque et des amines. — Elle est extrêmement vive et on doit ici se servir du chloroforme comme solvant. Si dans une solution chloroformique étendue de carbylamine bromée on fait passer un courant de gaz ammoniac sec, la liqueur ne tarde pas à s'échauffer en donnant naissance à un abondant précipité de NH^4Br ; la réaction terminée et le précipité séparé, on chasse le chloroforme au B.-M. ; il reste un liquide jaune sirupeux qui, abandonné dans le vide sec ne cristallise qu'au bout de plusieurs semaines ; mais on peut obtenir immédiatement un corps cristallisé et presque pur en reprenant le liquide sirupeux par le minimum d'eau à 50-60° capable de le dissoudre ; par refroidissement la liqueur se prend en une masse d'aiguilles blanches très déliées qu'on essore et purifie par de nouvelles cristallisations.

Ce corps fond à 90-91° ; il se dissout bien dans l'alcool, l'éther, le chloroforme ; il est insoluble dans le benzène, peu soluble dans l'eau froide à laquelle il communique une réaction fortement alcaline.

Il se dissout rapidement dans HCl étendu pour donner un sel cristallisé en aiguilles très solubles dans l'eau froide et dans l'alcool, peu solubles dans l'éther. Sa solution aqueuse traitée par KOH se prend immédiatement en une masse de fines aiguilles qui ne sont autres que la base primitive. Cette même solution aqueuse traitée par $PtCl^4$ donne un abondant précipité formé par des aiguilles qui constituent le chloroplatinate de la base, peu soluble dans l'eau.

Cette base forme également un nitrate en aiguilles peu solubles et un picrate à peu près insoluble.

L'analyse élémentaire de la base m'a donné les résultats suivants : $0^{gr},2257$ de substance ont donné $0^{gr},4239$ CO^2 et $0^{gr},1827$ H^2O ; d'autre part, $0^{gr},1414$ ont fourni $0^{gr},0569$ N — soit en centièmes, calculé pour $C^6H^{12}N^4$: C, 51.44 ; H, 8.57 ; N, 40, trouvé : C, 51.23 ; H, 9.01 ; N, 40.3.

Je crois pouvoir attribuer à ce corps la constitution d'une guadinine substituée en $\alpha\beta$ par le radical éthylcarbylamine et en γ par un groupement éthyle, ce qu'on peut représenter par le schéma moléculaire :

$$C^2H^5\text{-}N{=}C\begin{cases}NH\\NH\end{cases}C{=}N\text{-}C^2H^5,$$

qui en fait une éthylcarbylamine éthylguanidine symétrique.

Dans cette hypothèse, la réaction qui lui donne naissance présenterait les deux phases suivantes :

$$C^2H^5\text{-}N{=}C\begin{cases}Br\\Br\end{cases} + 4NH^3 = 2NH^4Br + C^2H^5\text{-}N{=}C\begin{cases}NH^2\\NH^2\end{cases},$$

$$C^2H^5\text{-}N{=}C\begin{cases}NH^2\\NH^2\end{cases} + C^2H^5\text{-}N{=}C\begin{cases}Br\\Br\end{cases} + 2NH^3$$

$$= 2NH^4Br + C^2H^5\text{-}N{=}C\begin{cases}NH\\NH\end{cases}C{=}N\text{-}C^2H^5.$$

Je continue l'étude de ce corps et celles des dérivés que donnent la méthylamine et l'aniline dans les mêmes conditions.

(Travail du laboratoire de M. le professeur Hanriot.)

N° 112. — Sur l'érythrine ; par M. Paul JUILLARD.

J'ai reconnu que l'érythrine, pour être obtenue pure et inaltérée doit être extraite des lichens à orseille lavés à l'éther préalablement, à froid au moyen d'un dissolvant neutre, l'alcool, l'acétone ou encore par l'acide acétique ; le rendement excellent est de 15 à 25 0/0 suivant l'origine du lichen. Cette érythrine diffère nettement de l'érythrine à la chaux fus. à 137° décrite par les auteurs classiques (1) qui est facilement soluble dans l'alcool ; sa formule est $C^{40}H^{44}O^{20} + 2(H^2O)$, elle cristallise aisément, fond à 116-148°, elle est *peu soluble* dans les dissolvants habituels. Elle s'hydrate sous l'influence des alcalis (CaO) et donne, après traite-

(1) Stenhouse, Hesse, etc.

ment par ClH ou CO^2, un corps très soluble dans l'acétone et l'alcool, $C^{40}H^{46}O^{21}$ qui, en solution saturée dans l'alcool, perd peu à peu de l'eau (1 molécule) et se scinde en 2 molécules d'érythrine simple $C^{20}H^{22}O^{10} + H^2O$, fus. à 138° qui cristallise en partie. Ces trois corps remarquables par leur solubilité différente dans l'alcool, l'acétone, l'acide acétique, l'éther, etc., offrent cependant une propriété commune également remarquable, celle de fournir en dissolution dans le phénol, déjà à une température inférieure à 60°, ou dans l'alcool à l'ébullition, molécules égales de picroérythrine et d'orsellate de phényle ou d'orsellate d'éthyle stables dans l'eau bouillante.

Ces faits sont incompatibles avec la formule de l'érythrine classique :

$$C^{20}H^{22}O^{10} + (H^2O)\,1,5 \text{ (Hesse)},$$

ou d'orsellate d'érythrite

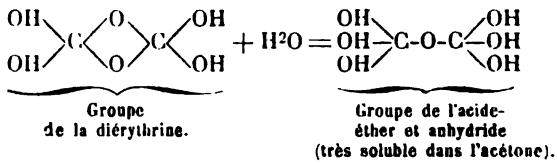
$$\left.\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}\right\rangle C^7H^5CO^2 \Bigg\} C^4H^6(OH)^2,$$
$$\left.\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}\right\rangle C^7H^5CO^2 \Bigg\}$$

où chaque molécule d'acide orsellique lié à l'érythrite joue exactement le même rôle ; ils s'expliquent par contre fort bien, comme tous ceux que j'ai observés jusqu'à présent si l'on regarde les corps en question comme des dérivés de l'acide orthocarbonique $C(OH)^4$ où l'acide orsellique hydraté se comporte comme un acide tribasique ou au moins triatomique ; ces dérivés seraient à la fois des éthers par leur liaison avec l'érythrite et anhydrides ; cette dernière fonction étant établie par la facilité avec laquelle ils se transforment en éthers orselliques au contact du *phénol* ou des alcools. Avec l'érythrine double $C^{40}H^{44}O^{20}$ fus. à 146-148°, on a affaire à un éther ayant les propriétés d'un double anhydride et avec l'érythrine simple $C^{20}H^{22}O^{10}$, fus. à 137-138° à un éther-anhydride simple ; le passage du 1er au 2e a lieu en deux phases avec formation par hydratation d'un corps intermédiaire, à la fois éther, acide et anhydride. La diérythrine ou érythrine proprement dite, fusible à 146-148°, renfermerait l'acide orthodicarbonique

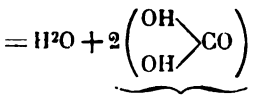
$$\begin{matrix} OH \\ OH \\ OH \end{matrix}\!\!>\!C\text{-}O\text{-}C\!<\!\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}$$

à l'état d'acide anhydro-orthodicarbonique.

On aurait ainsi :

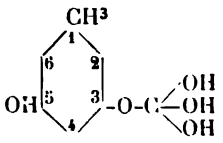


Groupe de la diérythrine. — Groupe de l'acide-éther et anhydride (très soluble dans l'acétone).

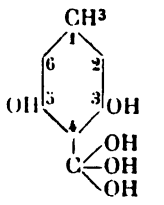


Groupe de l'érythrine simple.

d'où l'on déduit aisément les formules complètes après examen des formules de constitution de l'acide orsellique et de la picroérythrine à laquelle conviendrait mieux le nom d'acide picroérythrinique; l'acide orsellique hydraté aurait la

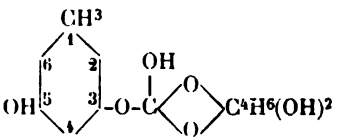


au lieu de

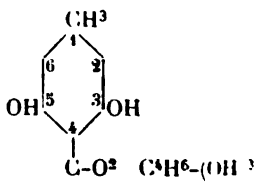


I. Formule nouvelle. — II. Formule ancienne.

et la picroérythrine la



au lieu de

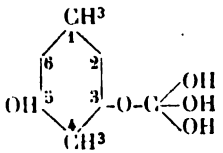


III. Formule nouvelle de l'acide picroérythrinique. — IV. Formule ancienne de la picroérythrine.

Je suis porté à donner à l'acide orsellique et à la picroérythrine ces formules nouvelles par les considérations suivantes :

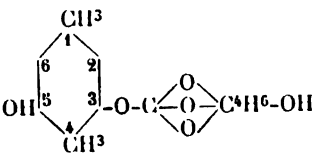
L'analogie de l'acide orsellique (formule I) avec l'acide orthocarbonique est rationnelle car elle fait comprendre son instabilité ; ces formules permettent, de plus, d'expliquer la formule de la β picroérythrine $C^{13}H^{16}O^{6}$, et de l'acide β-orsellique $C^{9}H^{10}O^{4} + H^{2}O$ dérivés de la β-érythrine $C^{21}H^{24}O^{10} + H^{2}O$ de Mentschutkine et

Lamparter. On sait que la β-picroérythrine, au lieu d'avoir par homologie avec la picroérythrine $C^{12}H^{16}O^7$, la formule brute $C^{13}H^{18}O^7$ a celle d'un anhydride $C^{13}H^{16}O^6$, dérivé de $C^{13}H^{18}O^7$. En adoptant la formule III pour la picroérythrine ordinaire et I pour l'acide orsellique, on aura pour l'*acide β-orsellique* la formule



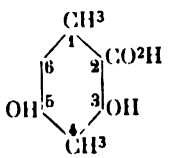
V.

d'où découle pour la β-picroérythrine, la formule 6 :



VI.

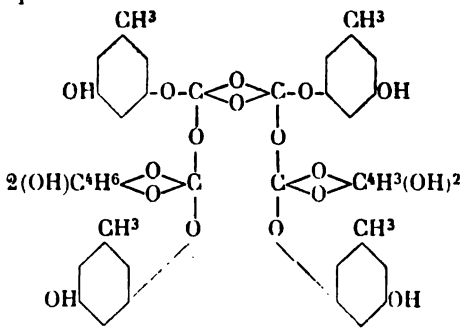
Ici, le carboxyle de l'acide β-orsellique occupe la même position que dans l'acide orsellique ordinaire et la déshydratation de la β-picroérythrine normale $C^{13}H^{18}O^7$, en $C^{13}H^{16}O^6$, se réduit logiquement, c'est une lactone dérivée de la picroérythrine normale β; avec la conception actuelle sur la constitution de l'érythrine et de l'acide orsellique, l'acide β-orsellique a nécessairement la formule :



Le carboxyle ne pouvant être en 4 (para) comme dans l'acide orsellique puisqu'il est occupé par CH^3 serait en (ortho) 1 comme dans l'acide paraorsellique, son homologue inférieur, et il est difficile de déterminer comment l'anhydrisation peut s'effectuer, si elle a lieu entre deux hydroxyles alcooliques de l'érythrite, ou entre deux hydroxyles phénoliques ou encore entre un hydroxyle phénolique et un hydroxyle alcoolique.

En résumé, l'érythrine naturelle fus. à 146-148° m'apparaît dans l'état actuel de mes recherches comme un dianhydride dérivé de

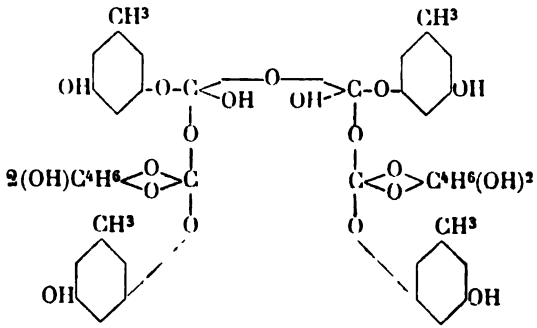
l'acide anhydroorthodicarbonique et fixé à l'orcine et à l'acide picroérythrinique :



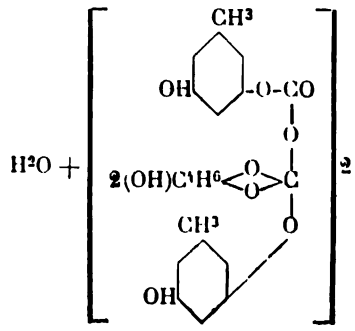
$$C^{30}H^{44}O^{20} + 2(H^2O)$$

Elle s'hydrate, par traitement à la chaux.

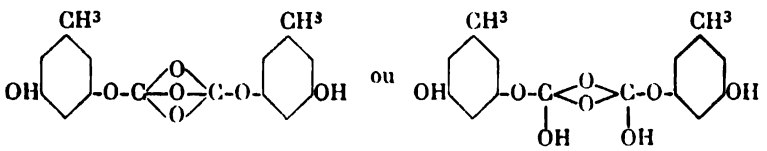
Le produit isolé au moyen de ClH ou CO^2 a la formule :



C'est l'*acide anhydrodiérythrinique*, très soluble dans l'acétone. — Il se scinde dans l'alcool en 2 molécules d'érythrine simple avec perte d'une molécule d'eau : $C^{20}H^{22}O^{10} + H^2O$, fus. à 138°.



Quant à l'érythrine classique longuement étudiée au cours du siècle dernier, elle est constituée, par l'érythrine simple mélangée avec de l'acide anhydrodiérythrinique en proportions variables. L'acide lécanoriqu $C^{16}H^{14}O^7$, que, *fait curieux*, je n'ai pas réussi à isoler jusqu'ici d'aucun des lichens du commerce (1) (Californie, Madagascar, Zanzibar, Cap Vert) se rattache aisément à ces corps; on peut le considérer comme de l'érythrine simple ou double où l'érythrite contenue primitivement a disparu, oxydée par le champignon du lichen qui s'est nourri à ses dépens; l'acide orsellique y remplace la picroérythrine (acide picroérythrinique). On peut se représenter sa formule par



avec une molécule d'eau de cristallisation.

D'après les auteurs, l'acide lécanorique est transformé par l'eau chaude en deux molécules d'acide orsellique et par l'alcool en 1 molécule d'orsellate d'éthyle et 1 molébule d'acide orsellique (ou 1 mol. d'orcine et 1 mol. de CO^2). Dans les mêmes conditions, l'érythrine donne 1 mol. d'acide orsellique et 1 mol. de picroérythrine ou 1 mol. d'orsellate d'éthyle (*ou d'orsellate de phényle avec le phénol*); j'ajouterai que la picroérythrine ou acide picroérythrinique se comporte comme un acide monobasique; elle exige en présence de la phtaléine du phénol, 1 mol. de soude caustique pour faire apparaître nettement la coloration pourpre de l'indicateur. Quant à l'acide orsellique, il faut plus d'une molécule de NaOH pour le saturer.

Je me propose en poursuivant cette étude de préparer les différents éthers de l'acide orsellique qui permettront peut-être d'en fixer la formule définitivement, de l'érythrine et de la picroérythrine ainsi que d'examiner le produit de condensation de cette dernière sous l'influence de la chaleur.

Les résultats en seront consignés dans un second mémoire donnant avec détails les modes de préparation des corps isolés ainsi que les analyses.

(1) A mon avis, il a dû être souvent confondu avec l'érythrine proprement dite, fusible à 146-148°.

N° 113. — Sur la méthode d'acylation en présence de pyridine ; par M. P. FREUNDLER.

L'étude des dérivés benzoylés de l'hydrazobenzène que j'ai entreprise, il y a près de 2 ans (1), m'a conduit à m'occuper d'une façon plus générale de la méthode d'acylation en présence de pyridine.

Cette méthode qui a été perfectionnée, sinon découverte, par MM. Einhorn et Hollandt (2), est susceptible d'applications très variées (3). Néanmoins, son emploi comporte certaines restrictions, aussi m'a-t-il paru utile d'exposer ici les observations que j'ai faites à ce propos.

Je m'occuperai d'abord de la benzoylation en présence de pyridine, et je traiterai dans le mémoire suivant de l'application de la pyridine à la préparation de dérivés amidés quelconques.

I. — Benzoylation en présence de pyridine.

Généralités. — On admet aujourd'hui presque unanimement, que la pyridine et toutes les bases tertiaires forment avec le chlorure de benzoyle des combinaisons moléculaires qui sont détruites par l'eau avec formation du chlorhydrate de la base et d'anhydride benzoïque. Cette manière de voir est d'ailleurs confirmée par les recherches de M. Minunni (4) qui a réussi à isoler le dérivé pyridique à l'état cristallisé.

Cette combinaison moléculaire est capable, non seulement de benzoyler, mais aussi d'agir comme un déshydratant. Sa dissolution dans un excès de pyridine sèche (5) conserve très longtemps, sinon indéfiniment, ses propriétés. On peut même chauffer plusieurs heures à 150°, en vase clos, un mélange équimoléculaire de pyridine et de chlorure de benzoyle sans observer d'autre phénomène que la formation d'une petite quantité de résines brunâtres

(1) *Comptes rendus*, t. **134**, p. 1059; *Bull. Soc. chim.* (3), t. **29**, p. 822.

(2) *Ann. Chem.*, t. **301**, p. 95.

(3) Einhorn et Hollandt, *loc. cit.* — Claisen, *D. ch. G.*, t. **31**, p. 1023. — Bouveault, *Bull. Soc. chim.* (3), t. **25**, p. 439. — Tchitchibabine, *ibid.* (3), t. **30**, p. 70, 500. — Wedekind, *D. ch. G.*, t. **34**, p. 2070, etc.

(4) *Gazz. chim. ital.*, t. **22**, (II), p. **113**.

(5) La pyridine se sèche fort bien sur l'anhydride phosphorique avec lequel elle forme une gelée insoluble qui s'agglomère très rapidement, et dont on la sépare par simple décantation.

insolubles dans les alcalis et solubles dans l'acide chlorhydrique chaud.

Ces mélanges de pyridine et de chlorure se colorent toujours en violet puis en brun, même à 0°, à condition que la base soit anhydre. J'attribue cette coloration à une matière étrangère; toutefois je n'ai pas réussi, en fractionnant avec le plus grand soin 1 kilogr. de base, à isoler une portion qui ne donnât pas de coloration violette.

La benzoylation elle-même s'effectue toujours suivant l'équation :

$$XH + C^6H^5.COCl + Pyr = Pyr.HCl + C^6H^5CO.X.$$

Autrement dit, tout le chlore du chlorure se porte sur la pyridine pour donner du chlorhydrate, et il ne se forme jamais de dérivé chloré du type XCl (1).

Je rappellerai a ce propos que l'acide chlorhydrique formé dans la réaction précédente est combiné très énergiquement à la pyridine, à tel point qu'il est possible de benzoyler totalement à chaud un hydrazoïque sans qu'il se forme la moindre trace de dérivé benzidinique (*loc. cit.*).

Les conditions de température et de concentration dans lesquelles il convient d'effectuer les benzoylations varient naturellement avec la nature du produit sur lequel on opère (voir le mémoire suivant) : je me bornerai à indiquer ici qu'en général

(1) Cette orientation absolue du sens de la réaction est tout à fait générale. Elle empêche en effet d'utiliser le perchlorure de phosphore en solution pyridique pour préparer les dérivés halogénés des alcools, des phénols, etc.

Ainsi, en faisant tomber goutte à goutte et à 0°, une solution pyridique de phénol (4 gr.) dans une dissolution de perchlorure de phosphore (10 gr.) dans la pyridine (120 gr.), on obtient, après précipitation par l'eau, un précipité solide (3 gr.) absolument exempt de benzène chloré et constitué par du phosphate triphénylique presque pur, fondant à 42° au lieu de 49°. La réaction s'effectue en deux phases :

I $$PCl^5 + C^6H^5OH + Pyr = C^6H^5.O.PCl^4 + Pyr.HCl;$$

II $$3C^6H^5.OPCl^4 + 9H^2O = (C^6H^5O)^3.PO + 12HCl + 2PO^4H^3.$$

Le composé $C^6H^5OPCl^4$ n'est nullement hypothétique. On l'a obtenu en faisant agir le chlore sur le composé $P(OC^6H^5)Cl^2$ (Anschütz, *Ann. Chem.*, t. **239**, p. **412**, t. **253**, p. **109**); il est détruit par l'eau avec formation de phosphate triphenylique.

La pyridine semble former une combinaison avec le perchlorure.

les dérivés monosubstitués se préparent à froid et les dérivés di- ou polysubstitués à chaud, à la température du bain-marie.

COMPARAISON ENTRE LA MÉTHODE A LA PYRIDINE ET LA MÉTHODE A LA SOUDE. — D'après M. Einhorn (1), la méthode de benzoylation en présence de pyridine comporterait une certaine irrégularité. Elle serait tantôt plus énergique, tantôt moins énergique que la méthode à la soude.

Ainsi, dans le cas de l'érythrite, l'emploi de la pyridine permettrait d'obtenir un dérivé tétrabenzoylé, tandis qu'en présence de soude ou de potasse à 10 0/0, le produit ultime de substitution serait le dérivé dibenzoylé (Einhorn, *loc. cit.*).

Au contraire, la mannite fournirait dans le premier cas un dibenzoate, et dans le second cas un pentabenzoate et en insistant un hexabenzoate.

Ce dernier fait qui est d'ailleurs le seul de ce genre, m'a paru être en contradiction avec toutes les observations que j'ai pu faire au cours de mes recherches. C'est pourquoi j'ai repris l'étude de la benzoylation de la mannite en me plaçant toutefois dans des conditions un peu différentes de celles dans lesquelles M. Einhorn a opéré. J'ai obtenu comme on va le voir des résultats tout différents :

10 gr. de mannite séchée à froid sur de l'acide sulfurique ont été introduits d'un seul coup dans un mélange de chlorure de benzoyle pur (50 gr.) et de pyridine sèche (185 gr.). Le tout a été chauffé pendant 5 à 6 heures au bain-marie (la mannite était entièrement dissoute), puis la solution brune a été précipitée par un excès d'eau. Il s'est déposé une huile brunâtre qui s'est transformée totalement au bout de 24 heures, en une masse cristalline; cette dernière a été broyée avec un peu d'alcool froid, essorée et séchée à 100°. J'ai obtenu ainsi 42 gr. d'une poudre cristalline, blanche, fondant au delà de 140°. Le rendement théorique en dérivé hexabenzoylé eût été de 44 gr.

Cette matière blanche n'est pas homogène. En effet, lorsqu'on la soumet à des traitements par l'alcool bouillant, on en dissout peu à peu la plus grande partie, et l'on obtient un résidu très bien cristallisé, à peine soluble dans l'alcool bouillant et qui n'est pas altéré lorsqu'on le soumet à une nouvelle benzoylation.

Cette dernière substance a fourni à l'analyse des chiffres extrêmements concordants, qui correspondent non pas à une hexaben-

(1) *Loc. cit.*

zoylmannite, mais à un dérivé décabenzoylé de l'éther-oxyde qui a été découvert par M. Vignon (1) :

$$\begin{matrix} CH^2.OCOC^6H^5.(CH.OCOC^6H^5)^4.CH^2 \\ CH^2.OCOC^6H^5.(CH.OCOC^6H^5)^4.CH^2 \end{matrix} \Big\rangle O.$$

Analyses : 0gr,4668 de substance ont fourni 1gr,2127 CO^2 et 0gr,204 H^2O — 0gr,6744 de matière ont donné 1gr,754 CO^2 et 0gr,2972 H^2O — 0gr,623 de substance ont fourni 1gr,6155 CO^2 et 0gr,2746 H^2O — soit en centièmes, trouvé : C, 70.85, 70.93, et 70.72; H, 4.86, 4.89 et 4.90 — calculé pour la décabenzoylanhydrodimannite : C, 70.99; H, 4.76 — calculé pour l'hexabenzoylmannite : C, 71.46; H, 4.71.

Le poids moléculaire a été déterminé par l'ébullioscopie en solution pyridique : substance, 3gr,423; pyridine, 13gr,8; abaissement, 0°,56; constante, 29,5. D'où :

$$M = \frac{100 \times 3,423 \times 29,5}{13,8 \times 0,56} = 1307.$$

Théorie pour le dérivé décabenzoylé, 1386; calculé pour l'hexabenzoylmannite, 806.

La *décabenzoylanhydrodimannite* crist. en fines aiguilles fusibles vers 155-156°; elle est soluble dans l'acétone et l'acide acétique bouillants, presque insoluble dans l'alcool.

Les eaux-mères alcooliques abandonnent un produit plus soluble assez mal cristallisé, qui fond vers 145-150° et qui constitue probablement le dérivé hexabenzoylé normal; mais la purification de ce dernier est rendue impossible par la présence du dérivé précédent qui est moins soluble.

Le rendement obtenu en dérivés benzoylés rend d'ailleurs la chose très vraisemblable.

Cette expérience qui a été répétée plusieurs fois montre bien qu'on peut obtenir une benzoylation totale de tous les groupements hydroxylés en opérant en présence de pyridine, à chaud.

Je vais montrer qu'il en est de même dans les cas des groupements aminés.

M. Pellizzari (1) a obtenu en traitant l'hydrazine par le chlorure de benzoyle en présence de potasse à 10 0/0, le dérivé dibenzoylé symétrique. J'ai répété moi-même cette expérience, et j'ai pu constater que la substitution s'arrête là, même lorsqu'on emploie un grand excès de chlorure.

(1) *Ann. Chim. Phys.* (5), t. 2, p. 468.

La dibenzoylhydrazine (10 gr.) ainsi obtenue a été séchée, dissoute dans de la pyridine (90 gr.), et additionnée de chlorure de benzoyle (15 gr.). La réaction commence déjà à froid, et elle se révèle par un dépôt progressif de chlorhydrate de pyridine. Après 2 jours de repos, la masse a été chauffée au bain-marie pendant 2 heures, puis versée dans de l'eau; le précipité solide a été essoré, lavé à l'eau puis à l'alcool, séché et cristallisé dans l'acide acétique bouillant.

J'ai obtenu ainsi plus de 12 gr. de *tétrabenzoylhydrazine* parfaitement pure.

Cette tétrabenzoylhydrazine $(C^6H^5CO)^2N.N(COC^6H^5)^2$ cristallise en prismes blancs, fusibles à 238° (le dérivé dibenzoylé fond vers 238-239° et cristallise en paillettes) très peu solubles dans l'alcool et l'acide acétique. Elle n'est pas oxydée par l'iode en présence d'éther, et elle résiste assez énergiquement à l'action des alcalis.

Analyse : $0^{gr},5125$ de substance ont donné $28^{cc},8$ d'azote ($t = 18°$, $H = 762$ mm., $f = 15^{mm},3$, $C = 1,153$) — soit en centièmes, calculé pour $C^{28}H^{20}O^4N^2$: N, 6.25; trouvé, 6,48.

La pureté de la dibenzoylhydrazine qui a servi de matière première a également été vérifiée par l'analyse : $0^{gr},4270$ de substance ont fourni $43^{cc},4$ d'azote ($t = 15°$, $H = 748^{mm},9$, $f = 12^{mm},7$, $C = 1,1487$) — soit en centièmes, calculé pour $C^{14}H^{12}N^2O^2$: N, 11.67; trouvé, 11.68.

En résumé, la benzoylation en présence de pyridine à chaud est toujours aussi énergique et elle l'est quelquefois plus que la benzoylation à froid en présence d'alcali. Elle donne toujours naissance à des produits de substitution complète, sauf cependant dans les cas où il se forme des produits de déshydratation stables.

ACTION DU CHLORURE DE BENZOYLE SUR DIVERS GROUPEMENTS FONCTIONNELS EN PRÉSENCE DE PYRIDINE. — M. Wedekind (1) a signalé le fait que la pyridine et les bases tertiaires jouent dans certains cas un rôle analogue à celui du chlorure de zinc ou du chlorure ferrique. En particulier, le chlorure de benzoyle réagit sur l'éther en présence de pyridine en donnant naissance à du benzoate et à du chlorure d'éthyle :

$$C^6H^5.COCl + C^2H^5.O.C^2H^5 = C^6H^5.CO^2C^2H^5 + C^2H^5Cl.$$

Il en serait vraisemblablement de même dans le cas des acétals. J'ai constaté un fait du même ordre en étudiant l'action du

(1) *B. ch. G.*, t. 34, p. 2081.

chlorure de benzoyle sur une solution pyridique froide d'éther malonique. La réaction est assez complexe et donne naissance entre autres produits à du benzoate d'éthyle et à un mélange d'éthers mono- et dibenzoylmaloniques.

On voit par là que le chlorure de benzoyle réagit en présence de pyridine sur les fonctions éthers-sels d'une part, et sur le groupement CH^2 malonique d'autre part (1).

Il y aura donc lieu, lorsqu'on voudra benzoyler en solution pyridique, de tenir compte de ces réactions secondaires qui restreindront malheureusement l'emploi de la méthode de MM. Einhorn et Hollandt.

(Laboratoire de 2e année, Institut de chimie appliquée de la Faculté des sciences de Paris.)

N° 114. — Sur la méthode d'acylation en présence de pyridine (II). Application de la pyridine à la préparation des dérivés amidés, symétriques et dissymétriques ; par M. P. FREUNDLER.

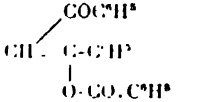
L'obtention des dérivés amidés au moyen des chlorures d'acides et de la pyridine paraît constituer à première vue un problème fort simple; mais si l'on entreprend méthodiquement l'étude de cette question, on s'aperçoit bien vite que la préparation d'une amide secondaire ou tertiaire ne peut être entreprise d'une façon quelconque.

En effet, si la pyridine facilite la substitution d'un radical acide à un atome d'hydrogène, elle rend également possible le déplacement d'un groupement par un autre.

On sait, d'autre part (2), que les chlorures d'acides gras sont transformés par la pyridine en homologues de l'acide déhydracétique.

En troisième lieu, le mélange de chlorure d'acide et de pyridine se comporte aussi parfois comme un agent de déshydratation ; il

(1) M. Claisen a montré que l'acétophénone et le dibenzoylméthane se comportaient d'une façon semblable; il admet toutefois la formation d'un dérivé enolique tel que



(*B. ch. G.*, t. **36**, p. 3674). Il est possible que le mécanisme de la réaction soit analogue dans le cas de l'éther malonique.

(2) Wedekind, *B. ch. G.*, t. **34**, p. 2070.

transforme par exemple les amides primaires en nitriles, partiellement du moins.

Enfin la pyridine semble exercer dans certains cas une action énolisante, de sorte que le produit de la réaction n'est pas toujours constitué par le dérivé amidé normal.

Toutes ces réactions secondaires nécessitent l'emploi d'un processus déterminé pour la préparation de chaque classe d'amides; il me semble, par conséquent, utile de donner quelques indications générales avant de passer à la description des composés que j'ai obtenus.

J'examinerai successivement la substitution des divers groupements acides aux atomes d'hydrogène amidés.

Généralités. — L'introduction des *radicaux aromatiques vrais* se fait avec une extrême facilité. Il suffit de mélanger le chlorure (1 mol.) avec 2 à 3 part. de pyridine sèche et d'introduire le dérivé aminé soit en une seule fois, soit peu à peu et en refroidissant si l'échauffement est trop violent. En opérant à froid, on fixe *généralement* un radical acide par atome d'azote, la substitution totale s'effectuant à chaud, au bain-marie.

Les radicaux aromatiques ne paraissent pas se déplacer mutuellement; ainsi, la benzoyltoluylaniline peut être préparée aussi bien au moyen du chlorure de benzoyle et de la p.-toluylaniline qu'en partant du chlorure de p-toluyle et de la benzanilide.

Le chlorure d'acide benzène-sulfonique réagit moins énergiquement que ceux des acides carboxylés. Ainsi, la benzoylbenzène-sulfanilide a été préparée à froid ou à chaud au moyen du chlorure de benzoyle et de la benzène-sulfanilide, mais elle n'a pas pu être obtenue par le procédé inverse. D'ailleurs, le chlorure en question semble se rapprocher des dérivés halogénés alcooliques en ce qui concerne son action sur la pyridine.

Les radicaux aromatiques déplacent avec la plus grande facilité les radicaux gras. Ainsi, en traitant l'acétamide par le chlorure de benzoyle *à froid*, on obtient de la dibenzamide; l'acétanilide a été de même transformée à chaud en dibenzanilide.

Il résulte de là qu'il faudra toujours introduire le résidu aromatique en premier lieu lorsqu'on voudra préparer des amides mixtes à radicaux gras et aromatiques.

La substitution des radicaux gras est plus difficile que celle des groupements aromatiques à cause des réactions secondaires qui ont été mentionnées plus haut. Il est nécessaire de dissoudre le composé aminé dans la pyridine et de faire tomber peu à peu le

chlorure soit à chaud, soit à froid ; toutefois, la méthode n'est pas infaillible; ainsi il n'a pas été possible de préparer l'acétylbenzamide en faisant agir le chlorure d'acétyle sur la benzamide à — 5° ; il y a bien réaction et formation de chlorhydrate de pyridine, mais le produit précipité par l'eau est amorphe et se résinifie rapidement.

J'ajouterai pour terminer que les radicaux d'acides gras ne semblent pas se déplacer mutuellement.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Je décrirai brièvement ici la préparation et les propriétés des divers dérivés que j'ai obtenus dans ces recherches (1).

BENZOYL-P.-TOLUYLANILINE $C^6H^5.N<\begin{matrix}COC^6H^5\\CO.C^6H^4.CH^3\end{matrix}$ (4).

Première méthode. — 10 gr. de p.-toluylaniline sont introduits dans un mélange de pyridine (25 gr.) et de chlorure de benzoyle (7 gr.); le tout est chauffé 2 heures au B.-M., puis versé dans 1 litre d'eau chlorhydrique. Le produit solidifié est broyé avec de l'alcool froid et purifié par plusieurs cristallisations dans l'alcool bouillant.

Deuxième méthode. — 10 gr. de benzanilide sont chauffés avec 8 gr. de chlorure de p.-toluyle et 25 gr. de pyridine; l'opération est terminée comme ci-dessus.

La benzoyl-p.-toluylaniline obtenue dans l'un ou l'autre cas, cristallise en paillettes blanches, f. à 159° très peu soluble dans l'alcool froid.

Analyse : 0^{gr},5569 de subst. ont fourni 22^{cc},2 d'azote (t = 15°, H = 753 mm., f = 12^{mm},7, c = 1.155), soit en centièmes, trouvé : N, 4.60, — théorie pour $C^{21}H^{17}NO^2$, 4.44.

BENZOYL-BENZÈNE-SULFANILIDE $C^6H^5N<\begin{matrix}CO.C^6H^5\\SO^2C^6H^5\end{matrix}$.

25 gr. de benzène-sulfanilide, 25 gr. de chlorure de benzoyle et 60 gr. de pyridine sont chauffés pendant 1/2 heure au B.-M. Le produit brut ppté par l'eau chlorhydrique est purifié par cristallisation dans l'alcool.

(1) Bien que les réactions soient fort nettes, les rendements sont assez variables à cause de la solubilité quelquefois très notable des amides dans l'alcool ou dans l'eau.

La benzoylbenzène-sulfanilide n'a pas pu être préparée en faisant agir le chlorure d'acide benzène-sulfonique sur la benzanilide, soit à froid, soit à chaud. On n'obtient dans ces condit. que des produits goudronneux, incristallisables, très colorés, très solubles dans l'alcool; on retrouve en outre une petite quantité de benzanilide inaltérée.

Cette benzoylbenzène-sulfanilide présente un phénomène de dimorphisme assez curieux. Lorsqu'on fait cristalliser rapidement de l'alcool le produit précipité de sa solution pyridique, on obtient de longues aiguilles blanches qui fondent à 104° et se resolidifient un peu au-dessus pour fondre de nouveau à 114°. Si on laisse ces aiguilles en contact avec des eaux-mères à froid pendant quelques jours, on les voit se transformer en gros prismes courts qui fondent à 114° et qui recristallisent toujours dans cette dernière forme dans l'alcool chaud. Mais si l'on redissout ces prismes dans de la pyridine à froid, et si l'on précipite cette solution par l'eau, au bout de 24 heures, on obtient de nouveau la modification fusible à 104°; celle-ci se transforme dans le produit fusible à 114° par simple broyage. Par contre, une solution alcoolique saturée de ce dernier laisse déposer un mélange des 2 formes lorsqu'on l'amorce avec des aiguilles.

Analyse : 0^{gr},2868 de subst. ont donné 10^{cc},4 d'azote ($t = 17°$, H = 756^{cc},9, $f = 14,4$, $c = 1,1505$); 0^{gr},1692 de matière ont fourni 0^{gr},1216 de $BaSO^4$, soit en centièmes, calculé pour $C^{19}H^{15}NSO^3$, N, 4,15; S, 9,50; trouvé, N, 4.17; S, 9,87.

La benzoylbenzène-sulfanilide n'a pu être obtenue par M. Knight en chauffant la benzanilide avec le chlorure benzène-sulfonique ou la benzène-sulfanilide avec du chlorure de benzoyle. Il se formerait, d'après cet auteur, dans les deux cas, de la dibenzanilide fusible à 155°. Ce résultat semble d'autant plus sujet à caution que la dibenzanilide fond à 163-164° et non pas à 155°.

Dibenzène-sulfanilide $C^6H^5N(SO^2C^6H^5)^2$.

Poids égaux de benzène-sulfanilide et de chlorure benzène-sulfonique sont chauffés avec 2,5 p. de pyridine au B.-M. pendant 2 heures.

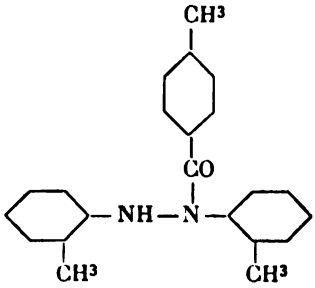
Le produit cristallise dans l'alcool en grandes tables ou en prismes f. à 144°, insolubles dans l'eau.

Analyse : 0^{gr},7534 de subst. ont fourni 25,5^{cc} d'azote ($t = 14°,5$,

(1) *Am. chem. Journ.*, t. 19, p. 153.

H = 759cc,6, *t* = 12cc,3, *c* = 1,1678). — Calculé pour $C^{18}H^{15}NSO^4$: N. 3.75; trouvé, 3.95 0/0.

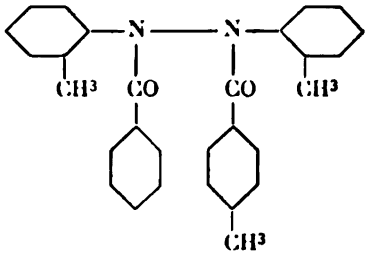
P.-TOLUYL-O.-HYDRAZOTOLUÈNE.



On dissout 17 gr. d'o.-hydrazotoluène dans un mélange de 25 gr. de pyridine et de 18 gr. de chlorure de p.-toluyle, et on laisse reposer le tout à froid pendant 24 heures. Après traitement par l'eau et cristallisation dans l'alcool, on obtient des prismes blancs, fusibles à 132° (20 gr.).

Analyse : 0gr,352 de substance ont fourni 1gr,0305 CO^2 et 0gr,2152 H^2O, — soit en centièmes, calculé pour $C^{22}H^{22}N^2O$: C, 80; H, 6.67. — Trouvé : C, 79.84; H, 6.79.

BENZOYL-P.-TOLUYL-O.-HYDRAZOTOLUÈNE.



Ce composé s'obtient aussi bien en chauffant le benzoylhydrazotoluène (11 gr.) avec le chlorure de p.-toluyle (6 gr. pour 20 gr. de pyridine) qu'en traitant de la même façon le p.-toluylhydrazotoluène (12 gr.) par le chlorure de benzoyle (6 gr. pour 20 gr. de pyridine). L'opération dure 6 à 8 heures, elle est conduite comme les précédentes.

Le benzoyl-p.-toluyl-o.-hydrazotoluène cristallise dans le benzène ou l'alcool bouillants en prismes fusibles à 182°.

Analyse : 0^{gr},334 de matière ont fourni 0^{gr},9771 CO^2 et 0^{gr},1865 H^2O, — calculé pour $C^{29}H^{26}N^2O^2$, C, 80.18; H, 5.99 — trouvé: C, 79.78; H, 6.26.

ISOBUTYRYLBENZANILIDE $C^6H^5.N\begin{matrix}CO.CH<CH^3\\CO.C^6H^5\end{matrix}CH^3$.

Dans une solution de benzanilide (20 gr.) dans de la pyridine (70 gr.) chauffée au b.-m., on fait tomber goutte à goutte et en agitant 15 gr. de chlorure d'isobutyryle. La liqueur se colore fortement en brun. On chauffe encore pendant 2 heures, puis on précipite par l'eau. L'huile brune qui se sépare se concrète assez rapidement; on essore le produit, on le lave à l'eau, on le dessèche complètement dans le vide, à froid, et on le fait cristalliser dans de l'éther de pétrole (Eb. 60-80°). On obtient ainsi des prismes aciculaires, fusibles à 83°, très solubles dans tous les liquides usuels.

Analyse : 0^{gr},5296 de substance ont donné: 24^{cm},5 d'azote (H = 762^{mm},6; F = 15^{mm},3; t = 18°; C = 1,15395) — calculé pour $C^{17}H^{17}NO^2$, N, 5,24; — trouvé: 5,34.

ISOBUTYRYLACÉTANILIDE $C^6H^5N<\begin{matrix}CO.CH(CH^3)^2\\CO.CH^3\end{matrix}$.

Ce composé se prépare dans les mêmes conditions que le précédent en chauffant au B.-M. une solution de 20 gr. d'acétanilide dans 40 gr. de pyridine et en ajoutant peu à peu 20 gr. de chlorure d'isobutyryle (1). Le produit est lavé avec un peu d'alcool très dilué, séché et recristallisé dans la ligroïne. Il se présente sous la forme de petites aiguilles fusibles à 49-50°, très solubles dans les dissolvants usuels.

Analyse : 0^{gr},2362 de matière ont fourni 0^{gr},6084 CO^2 et 0^{gr},159 H^2O — calculé pour $C^{12}H^{15}NO^2$: C, 70.24; H, 7.32 — trouvé: C, 70.25; H, 7.48.

ISOBUTYRYLACÉTAMIDE $CH^3.CO.NH.CO.CH(CH^3)^2$.

Ce composé s'obtient en faisant tomber du chlorure d'isobutyryle (60 gr.) dans une solution pyridique d'acétamide (2) (30 gr. pour

(1) La réaction ne s'effectue pas à froid dans les mêmes conditions.

(2) L'acétamide a été purifiée par distillation, puis cristallisation dans le benzène de façon à l'obtenir parfaitement anhydre. C'est là une des conditions essentielles pour la préparation des dérivés amidés en présence de pyridine.

60 gr. de pyridine) maintenue à 0° et agitée constamment. Le produit a été ensuite additionné à 0° d'acide chlorhydrique dilué (20 gr. d'acide pur et 80 gr. d'eau), ce qui a provoqué la séparation d'une huile légère constituée par un mélange d'isobutyrylacétamide et d'un peu de nitrile et d'anhydride isobutyriques. Cette huile a été reprise par l'éther et la solution éthérée lavée avec de l'eau et de la soude très diluée, séchée sur du carbonate de potasse et débarrassée de l'éther par distillation au bain-marie. Le résidu a été ensuite chauffé quelque temps à 100° dans le vide, et il s'est solidifié totalement par refroidissement. On a achevé la purification de l'isobutyrylacétamide en la recristallisant dans du benzène et de l'éther de pétrole. On obtient ainsi des aiguilles feutrées qui subliment vers 160-170° et qui fondent à 178° en tube capillaire scellé.

Analyse: 0^{g},5527 de substance ont fourni 52^{cc},5 d'azote ($t = 15°$; H, 756^{mm},4; $f = 12^{mm},7$; C = 1,1604) — soit en centièmes, calculé pour $C^6H^{11}NO^2$: N, 10.85 — trouvé: N, 11.02.

En plus des composés nouveaux qui viennent d'être décrits, j'ai employé la pyridine pour préparer un certain nombre d'amides déjà connues, notamment la benzanilide, la dibenzanilide, la benzène-sulfanilide, etc. Je ne décrirai pas ces diverses expériences qui ne présentent pas grand intérêt, et je me bornerai pour terminer, à donner quelques exemples des réactions anormales mentionnées au commencement de ce mémoire.

Action du chlorure d'acétyle sur la benzamide. — 30 gr. de benzamide ont été dissous dans 200 gr. de pyridine, et additionnés peu à peu à 0° de 20 gr. de chlorure d'acétyle. On constate la formation très abondante de chlorhydrate de pyridine, tandis que la liqueur surnageante prend une teinte orangée.

Le produit est ensuite traité par un excès d'eau chlorhydrique en présence de glace, ce qui provoque la précipitation de flocons jaunâtres. Ceux-ci se contractent et se résinifient aussitôt qu'on les essore, et ils se transforment finalement en une pâte brunâtre totalement insoluble dans le benzène, et ne renfermant par conséquent pas trace d'acétylbenzamide.

L'expérience a été refaite plusieurs fois, en variant les conditions, mais toujours avec le même résultat.

Action du chlorure de benzoyle sur l'acétamide. — 3 gr. d'acétamide sèche sont projetés à froid dans un mélange de pyridine

(10 gr.) et de chlorure de benzoyle (8 gr.) La masse s'échauffe très notablement. Après refroidissement et précipitation par l'eau, on obtient une substance qui fond à 148° après cristallisation dans l'alcool. Cette substance est de la *dibenzamide*, ainsi que le montre l'analyse :

Analyse : 0^{gr},3278 de matière ont fourni 19 cc. d'azote ($t = 17°$, H = 744^{mm},4 ; $f = 14^{mm},4$, C = 1,1311) — soit en centièmes, calculé pour $C^{14}H^{11}NO^2$: N, 6.22 — trouvé : 6.56. La formule de la benzoylacétamide exigerait N 0/0, 8,59.

Quelles que soient les précautions que l'on prenne pour éviter un échauffement dans la réaction précédente, on obtient toujours de la dibenzamide. Il se forme peut-être aussi un peu de benzoylacétamide, mais je n'ai pas pu l'isoler à cause de sa solubilité beaucoup plus forte.

Action du chlorure de benzoyle sur l'acétanilide. — Cette action effectuée au B.-M., a fourni comme produit principal de la dibenzanilide qui a été identifiée avec le produit synthétique.

Conclusions. — On voit d'après ce qui précède, que la méthode à la pyridine s'applique bien à la préparation des amides à radicaux gras et surtout à celle des amides à radicaux aromatiques. Dans ce dernier cas, elle présentera des avantages marqués sur la méthode de M. Tarbouriech (1).

Par contre, la préparation des amides mixtes est fort délicate, et dans bien des cas elle semble ne pas pouvoir être effectuée en présence de pyridine à cause des réactions anormales (déplacement, etc.), qui se produisent dans ces conditions.

En terminant je ferai une remarque à propos des amides à radicaux acides aromatiques dissymétriques telle que la benzoyltoluylaniline, par exemple. Lorsque ces amides ont été chauffées pendant quelques minutes au-dessus de leur point de fusion, elles ne se resolidifient pas complètement par refroidissement sans cependant qu'il y ait de décomposition apparente.

Les amides symétriques (dibenzanilide, etc.) se solidifient au contraire intégralement dans les mêmes conditions.

Je ne veux actuellement faire aucune hypothèse sur ce sujet, mais je rappellerai que certaines urées ou thio-urées dissymétriques se dissocient au-dessus de leurs points de fusion en donnant naissance à un mélange de dérivés symétriques (2). Je me

(1) *Comptes rendus*, t. 137, p. 128 et 326.
(2) Kjellin, *D. ch. G.*, t. 36, p. 194.

propose de voir s'il n'y aurait pas là un phénomène du même ordre.

(Laboratoire de 2e année, Institut de chimie appliquée de la Faculté des sciences de Paris.)

N° 115. — Sur l'isomérie de la dibenzanilide ; par M. P. FREUNDLER.

La préparation des dérivés amidés mixtes décrits dans le mémoire précédent a été entreprise en partie dans le but de rechercher s'il existait des isomères stéréochimiques de l'azote trivalent du type NRR'R".

J'ai montré en effet qu'on pouvait obtenir deux modifications du monobenzoylhydrazobenzène (1) et de la benzoylbenzène-sulfonanilide (2). D'autre part, on a décrit deux dibenzanilides, préparées par des voies différentes et non susceptibles d'être transformées l'une dans l'autre.

L'hypothèse d'une isomérie de l'azote trivalent ne devait donc pas être rejetée sans plus ample examen, et j'ai tenu avant tout à me rendre compte de la nature réelle des deux dibenzanilides qui ont été décrites.

Gerhardt, le premier, a obtenu une dibenzanilide fusible à 136-137° et cristallisée en prismes, en chauffant vers 160-180° un mélange de chlorure de benzoyle et de benzanilide (3). D'autre part, Losanitsch (4) a préparé une autre dibenzanilide cristallisée en paillettes et fondant à 155°, en chauffant pendant 3 heures en vase clos, à 130-150°, 1 mol. d'isosulfocyanate de phényle avec 2 mol. d'acide benzoïque.

Plus récemment, Steiner (5) a répété l'expérience de Gerhardt; d'après lui, il se formerait de la dibenzanilide en prismes fusibles à 161°. Le même composé a été préparé par M. Kay (6) en chauffant à 230° un mélange d'isosulfocyanate de phényle et d'anhydride benzoïque.

La question semblait donc résolue lorsque M. Higgin (7) a publié un travail dans lequel il avait répété les expériences de Gerhardt

(1) *Bull. Soc. chim.* (3), t. **29**, p. 822.
(2) Voy. le mémoire précédent.
(3) *Ann. Chim. Phys.* (3), t. **46**, p. 129.
(4) *D. ch. G.*, t. **6**. p. 176.
(5) *Ann. Chem.*, t. **178**, p. 235.
(6) *D. ch. G.*, t. **26**, p. 2852.
(7) *Chem. Soc.*, t. **41**, p. 133.

et de Losanitsch, et où il confirmait les résultats obtenus par les auteurs et par conséquent l'existence de deux dibenzanilides. La modification en paillettes fusibles à 161° s'obtiendrait également, d'après M. Higgin, en chauffant à 220° en vase ouvert un mélange d'acide benzoïque et d'isosulfocyanate de phényle.

Il y avait donc lieu de reprendre la question pour la résoudre définitivement.

J'ai commencé par préparer la dibenzanilide, ce qui se fait très facilement lorsqu'on emploie la méthode à la pyridine. La dibenzanilide pure cristallise en prismes fusibles à 163-164° (corr.), presque à la même température, par conséquent, que la benzanilide (163° corr.).

J'ai répété ensuite l'expérience de Gerhardt, et j'ai constaté qu'on obtenait dans les conditions indiquées un produit non homogène fondant entre 150 et 160°, et constitué par un mélange de dérivés mono- et di-benzoylés, ce dernier en plus forte proportion.

Enfin, j'ai répété l'expérience de M. Higgin, et j'ai obtenu en chauffant l'acide benzoïque avec de l'isosulfocyanate de phényle, non pas de la dibenzanilide, mais bien de la benzanilide en paillettes fusibles à 163°.

Il n'existe donc qu'une seule dibenzanilide qui cristallise en prismes fusibles à 163-164°.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Préparation de la dibenzanilide. — 10 gr. de benzanilide sèche sont chauffés au bain-marie pendant 4 heures avec 10 gr. de chlorure de benzoyle et 25 gr. de pyridine. Le produit précipité par l'eau est lavé avec une solution diluée de carbonate de soude et cristallisé plusieurs fois dans l'alcool bouillant; la dibenzanilide est presque insoluble dans l'alcool froid.

Analyse : $1^{gr},104$ de substance ont donné 41,8 cc. d'azote ($t = 18°$, $H = 755^{mm},8$, $f = 15^{mm},3$, $c = 1,1435$) — soit en centièmes, calculé pour $C^{20}H^{15}NO^2$: N, 4.65; trouvé, 4.64.

Action du chlorure de benzoyle sur la benzanilide (Gerhardt). — 13 gr, de chlorure de benzoyle et 20 gr. de benzanilide ont été chauffés à 160-180°, au bain d'huile, pendant 4 à 5 heures, jusqu'à cessation de dégagement d'acide chlorhydrique. Après refroidissement, le produit solide a été broyé, chauffé avec une solution diluée de carbonate de potasse, essoré, lavé à l'eau et recristallisé plusieurs fois dans l'alcool. Il s'est déposé finalement un mélange de prismes (dibenzanilide) et de paillettes (benzanilide) qu'il a été

impossible de séparer, les deux corps ayant à peu près la même solubilité.

Condensation de l'acide benzoïque avec l'isosulfocyanate de phényle (Higgin). — 13 gr. d'acide benzoïque et 6 gr. d'isosulfocyanate ont été chauffés à 220°, au bain d'huile, pendant 6 heures. Par refroidissement le produit s'est solidifié totalement. Il a été broyé, chauffé avec du carbonate de soude et de l'eau, essoré et cristallisé dans l'alcool. J'ai obtenu ainsi uniquement des paillettes fusibles à 162°, identiques à la benzanilide synthétique. Le mélange des deux produits fondus ensemble possédait la même température de fusion.

(Laboratoire de 2e année, Institut de chimie appliquée de la Faculté des sciences de Paris.)

N° 116. — Sur le chlorodinitrotoluène $C^6H^2CH^3ClNO^2NO^2$ 1.3.4.6 **et le chlorotrinitrotoluène** $C^6H.CH^3Cl(NO^2)^3$ 1.3.2.4.6; par **MM. Frédéric REVERDIN, Auguste DRESEL** et **Ernest DELÊTRA.**

En nitrant le m.-chlorotoluène à la température ordinaire, au moyen d'un mélange d'acide nitrique et d'acide sulfurique, l'un de nous et Crépieux avons obtenu (*Bull. Soc. chim.*, t. **24**, p. 838) le chlorodinitrotoluène $C^6H^2CH^3Cl(NO^2)^2$ 1.3.4.6. Dans le but de caractériser d'une manière plus complète ce produit que nous avons décrit précédemment, nous en avons depuis préparé les dérivés suivants.

L'*oxyphényldinitrotolylamine* décrite dans le mémoire cité a été acétylée par M. P. Brooke.

Le *dérivé acétylé* $C^6H^4{}_{4}OC^2H^3O.NHC^6H^2{}_{3'}CH^3{}_{(4'6')}(NO^2)^2$ cristallise dans l'acétone en longues et belles aiguilles jaune clair ou dans le benzène en feuillets rouge brun, F. 146-147°.

Analyse. — 0gr,1824 de substance ont donné: 21cc,4 N, (21° 725 mm.) — soit en centièmes, — calculé pour $C^{15}H^{13}O^6N^3$: N, 12.69 — trouvé: N, 12.72.

Ce composé, soumis en solution acétique à l'action du chlorate de soude et de l'acide chlorhydrique dans les conditions indiquées précédemment (*Bull. Soc. chim.*, t. **29**, p. 1054) pour l'acétoxydinitrodiphénylamine, donne un dérivé chloré qui se purifie difficilement par cristallisation dans l'acétone étendue d'alcool ainsi que dans le benzène et la ligroïne pour fondre à 128°, et qui est très

probablement constitué par la monochlor (2)-acétoxy (4)-phényldinitrotolylamine.

En chlorant directement l'oxyphényldinitrotolylamine, on obtient selon toutes probabilités suivant les proportions de chlorate et d'acide chlorhydrique employées un dérivé hydroxylé dichloré, ou un dérivé dichloré quinonique correspondant. Ces composés sont analogues à ceux qui se forment au moyen de l'oxydinitrodiphénylamine.

En condensant le chlorodinitrotoluène avec le chloraminophénol $C^6H^3OHClNH^2$ 1.2.4 en solution alcoolique et en présence d'acétate de soude, nous avons obtenu l'*oxymonochlorophényl-dinitrotolylamine* $C^6H^3\underset{4}{OH}.\underset{3}{Cl}.NHC^6H^2\underset{3'}{CH^3}.\underset{4'}{NO^2}\underset{6'}{NO^2}$ qui se présente sous la forme d'aiguilles prismatiques rouge jaune, F. 176°, facilement solubles dans l'alcool, l'acétone, le chloroforme, le benzène, l'éther et l'acide acétique cristallisable, difficilement solubles dans la ligroïne et dans l'eau.

Analyse. — 0gr,1698 de substance ont donné 19cc,8 : N, (14° 718 mm.) — soit en centièmes, — calculé pour $C^{13}H^{10}O^5ClN^3$: N, 12.98 — trouvé : N, 13.01.

L'*oxydichlorophényldinitrotolylamine*

$$C^6H^2\underset{4}{OH}\underset{3.5}{Cl^2}NHC^6H^2\underset{3'}{CH^3}\underset{4'6'}{(NO^2)^2},$$

préparée en partant du dichloraminophénol correspondant est en feuillets prismatiques, jaune verdâtre, F. 230°. Elle possède les mêmes solubilités que le composé précédent.

Analyse. — 0gr,1513 de substance ont donné : 16cc,2 N, (14° 718 mm.) — soit en centièmes, — calculé pour $C^{13}H^9O^5Cl^2N^3$: N, 11.73 — trouvé : N, 11.89.

La *méthoxyphényldinitrotolylamine*

$$C^6H^4\underset{4}{OCH^3}\text{-}NHC^6H^2\underset{3'}{CH^3}\underset{4'6'}{(NO^2)^2},$$

préparée en partant de la p.-anisidine cristallise sous deux modifications. Elle se dépose d'un mélange d'acétone et d'alcool sous la forme de prismes brillants rouge brique, et de l'alcool seul en aiguilles feutrées brillantes et jaune d'or, qui se transforment immédiatement dans la modification rouge ; lorsqu'on les chauffe et peu à peu lorsqu'on les abandonne à la température ordinaire F. 139°. Ce composé est assez soluble dans la ligroïne, très facilement dans l'acétone, l'alcool, etc.

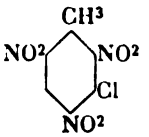
Analyse. — 0gr,1516 de substance ont donné : 19cc,1 N, (17

718 mm.) — soit en centièmes, — calculé pour $C^{14}H^{13}O^5N^3$: N, 13.86 — trouvé : N, 13.79.

La *p.-aminophényldinitrotolylamine* $C^6H^4(4)NH^2.NHC^6H^2(3')CH^3(NO^2)^2(4'6')$ obtenue au moyen de la p.-phénylènediamine, cristallise dans l'acétone étendue d'eau en aiguilles rouge pourpre, peu solubles dans la ligroïne, facilement solubles dans les autres dissolvants, F. 166°.

Analyse. — 0^{gr},1638 de substance ont donné : 28^{cc},6 N, (14° 722 mm.) — soit en centièmes, — calculé pour $C^{13}H^{12}O^4N^4$: N, 19.44 — trouvé : N, 19.50.

Lorsqu'on soumet de nouveau le chlorodinitrotoluène à l'action d'un mélange d'acide sulfurique (66° B.) et nitrique (46°,8 B.), en chauffant vers 150-175° il se forme le *chlorotrinitrotoluène*



qui cristallise dans l'acide acétique étendu ou dans le mélange de benzène et de ligroïne en longues aiguilles blanches et dans l'acétone étendue d'eau en paillettes F. 148°,5.

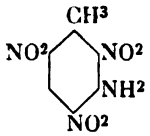
On peut plus avantageusement préparer ce dérivé en chauffant directement le m.-chlorotoluène au réfrigérant ascendant à une légère ébullition, soit vers 160° pendant 2 heures environ, avec 3 parties d'acide sulfurique à 66° B. et 3 parties d'acide nitrique à 49°,4 B.

Analyse. — 0^{gr},1610 de substance ont donné : 22^{cc},8 N, (13° 725 mm.) — soit en centièmes, — calculé pour $C^7H^4O^6N^3Cl$: N, 16.06 — trouvé : 15.96.

Le chlorotrinitrotoluène en question est facilement soluble dans l'acide acétique, le benzène, l'acétone et le chloroforme, peu soluble dans l'alcool, l'éther et la ligroïne. Il cristallise très facilement dans l'acide acétique étendu, l'acétone étendue, le benzène et le chloroforme.

Sa solution alcoolique additionnée d'ammoniaque ou de soude se colore immédiatement en bleu foncé passant rapidement au brun jaune en présence d'un excès des réactifs. Dans les mêmes conditions la solution alcoolique du chlorodinitrotoluène additionnée à chaud d'ammoniaque, se colore légèrement en bleu vert qui persiste en présence d'un excès. L'addition de soude détermine une coloration immédiate bleu foncé passant rapidement au brun rouge en présence d'un excès.

Le chlorotrinitrotoluène possède bien la constitution indiquée ci-dessus, car il fournit lorsqu'on le chauffe légèrement avec de l'alcool ammoniacal la *trinitrotoluidine* (1) F. 136° correspondant à la formule.



Comme on peut le prévoir d'après la formule de constitution de ce nouveau chlorotrinitrotoluène l'atome de chlore qu'il renferme est mobile, aussi obtient-on facilement des produits de condensation avec les amines.

En le condensant avec l'aniline en solution alcoolique et en présence d'acétate de soude nous avons obtenu une *phényl-2'4'6'-trinitrotolylamine* $C^6H^5.NH.C^6H.\overset{(3')}{CH^3}(\overset{2'4'6'}{NO^2})^3$; ce dérivé cristallise dans l'acétone étendue en larges feuillets dorés, en forme de losanges, fusibles à 150°; il est soluble dans l'acide acétique, l'alcool et le benzène, très soluble dans l'acétone et le chloroforme, peu soluble dans l'éther, très peu soluble dans la ligroïne. Il cristallise facilement dans l'acide acétique, l'alcool ou l'acétone étendus.

Analyse. — 0gr,1498 de substance ont donné : 23cc,6 N, (13° 720 mm.) — soit en centièmes, — calculé pour $C^{13}H^{10}O^6N^4$: N, 17.61 — trouvé : N, 17.63.

Le dérivé correspondant de la p.-toluidine la *4-tolyl-2'4'6'-trinitrotolylamine* $C^6H^4\overset{(4)}{CH^3}NHC^6H.\overset{(3')}{CH^3}(\overset{2'4'6'}{NO^2})^3$ est en fines aiguilles rouge jaunâtre, F. 127°. Il cristallise facilement dans l'acide acétique ou l'acétone étendus et possède les mêmes solubilités que le précédent.

Analyse. — 0gr,1258 de substance ont donné : 19cc,6 N, (16° 715 mm.) — soit en centièmes, — calculé pour $C^{14}H^{12}O^6N^4$: N, 16.86 — trouvé : N, 17.07.

La *4-oxyphényl-2'4'6'-trinitrotolylamine*

$$C^6H^4\underset{4}{OH}NHC^6H\overset{3'}{CH^3}(\overset{2'4'6'}{NO^2})^3,$$

préparée en partant du p.-aminophénol cristallise dans l'alcool ou dans l'acide acétique en écailles brunes, F. 207°. Elle est facilement soluble dans l'acide acétique, soluble dans l'alcool et l'acé-

(1) *D. ch. G.*, 1882, t. 15, p. 1864; *Liebig's Ann.*, t. 259, p. 222.

tone, peu soluble dans l'éther et le chloroforme, presque insoluble dans la ligroïne.

Analyse. — $0^{gr},1347$ de substance ont donné: $20^{cc},4$ N, (19° 730 mm.) — soit en centièmes, — calculé pour $C^{13}H^{10}O^{7}N^{4}$: N, 16.76 — trouvé : N, 16.71.

La *4-amidophényl-2'4'6'-trinitrotolylamine*

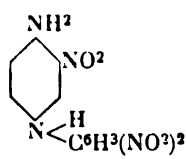
$$\underset{4}{C^6H^4NH^2}\text{-}NHC^6H\underset{3'}{CH^3}(\underset{2'4'6'}{NO^2})^3,$$

obtenue en partant de la p.-phénylènediamine, cristallise dans l'acétone étendue d'eau en paillettes rouge foncé, F. 198°,5. Elle est facilement soluble dans l'acétone et l'acide acétique, assez soluble dans le benzène et l'alcool, peu soluble dans la ligroïne et l'eau.

Analyse. — $0^{gr},1401$ de substance ont donné: $26^{cc},8$ N, (13° 718 mm.) — soit en centièmes, — calculé pour $C^{13}H^{11}O^{6}N^{5}$; N, 21.02 — trouvé : 21.34.

N° 117. — Dérivés chloronitrés et nitrés de la 4-oxy-2'.4'-dinitrodiphénylamine; par MM. Frédéric REVERDIN et Ernest DELÉTRA.

Désirant étudier quelques dérivés chloronitrés de l'oxydinitrodiphénylamine, nous avons en premier lieu, en nous basant sur les recherches antérieures de l'un de nous et de Crépieux (1) essayé de chlorer et d'oxyder simultanément la 3-nitro-4-amino-2'.4'-dinitrodiphénylamine :



Cette base qui est assurément celle dont il est question dans le brevet allemand 110,360 du 4 mai 1899 des Farbwerke Höchst (2) s'obtient par condensation du chlorodinitrobenzène et de l'o.-nitro-p.-phénylènediamine. Elle cristallise dans l'acide acétique en petites aiguilles rouge brun, F. 226°.

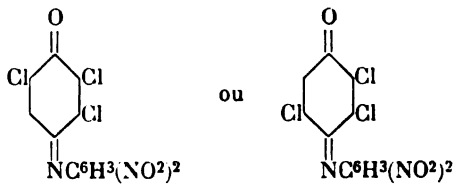
En essayant de chlorer et d'oxyder cette base en solution dans l'acide acétique à 90 0/0 au moyen du chlorate de soude et de l'acide chlorhydrique, nous avons constaté qu'il se formait non pas

(1) *Bull. Soc. chim.*, 1903, t. 29, 1054.
(2) FRIEDLANDER, *Fortschritte der Teerfarbenfabrikation*, t. 5, p. 430.

le dérivé chloronitré que nous cherchions à obtenir, mais bien une trichloroquinonedinitrophénylimide, F. 211°.

Analyse. — 0gr,2152 de subst. ont donné 22 cc. N (21°, 733 mm.); 0gr,1721 de subst. ont donné 17cc,6 N (20°, 732 mm.) 0gr,2840 de subst. ont donné 0gr,3200 AgCl soit 0gr,0791648 Cl — soit en centièmes, calculé pour $C^{12}H^4Cl^3O^5N^3$: N, 11.16; Cl, 28.29 — trouvé : N, 11.21 et 11.26; Cl, 27.88.

Ce composé a été identifié avec la trichloroquinone-imide correspondant à l'une des formules de constitution :



que nous avons décrite dans le mémoire cité plus haut. Elle a été pour cette identification transformée en *dérivé hydroxylé*, F. 211°, et celui-ci en *dérivé acétylé*, F. 153°.

Il se forme en outre dans la chloruration, un dérivé tétrachloré car le produit brut scindé par ébullition avec l'acide sulfurique étendu nous a fourni un mélange de tétrachloro et de trichloroquinones.

La chloruration et l'oxydation simultanées de la 3-nitro-4-amino-2'.4'-dinitrodiphénylamine a donc donné lieu à l'élimination du groupe nitro.

Cette observation nous a engagés à préparer les dérivés chloronitrés que nous avions en vue, par nitration des chloracétoxydinitrodiphénylamines.

En introduisant peu à peu 1 partie de 3-chlor-4-acétoxy-2'.4'-dinitrodiphénylamine (1), F. 156°, dans 2 parties d'acide nitrique fumant à 46°,2 B. et opérant entre 5 et 10° nous avons obtenu un *dérivé mononitré* qui, après plusieurs cristallisations dans l'acétone étendue et l'acide acétique, fond à 177°,5-178°.

Analyse. — 0gr,1443 de subst. ont donné 18 cc. N (15°, 732 mm.) — soit en centièmes, calculé pour $C^{14}H^9O^8N^4Cl$: N, 14.12 — trouvé : N, 14.06.

Cette *nitro-3-chlor-4-acétoxy-2'.4'-dinitrodiphénylamine*

$$C^6H^2NO^2ClOC^2H^3O.NHC^6H^3(NO^2)^2,$$

(1) *Bull. Soc. chim.*, 1903, t. 29, p. 1060.

cristallise dans le mélange de benzène et de ligroïne ou dans l'acide acétique en beaux prismes jaune orange et dans l'acétone étendue en aiguilles; elle est insoluble dans la ligroïne, peu soluble dans l'alcool et l'éther; soluble à froid et à chaud dans l'acide acétique et le benzène, très soluble dans l'acétone et dans le chloroforme. Par une ébullition prolongée avec le carbonate de soude le groupe acétylé est saponifié et l'on obtient un sel sodique noir qui, décomposé par HCl, est en poudre jaune rouge, F. vers 252°. Par acétylation ce composé régénère le dérivé décrit ci-dessus, F. 177°,5-178°. Le groupe nitro est très probablement entré en position 6 (ou peut-être en 2) dans le noyau renfermant le chlore.

La preuve qu'il est entré dans ce noyau nous est fournie par le fait que le produit de condensation du chlorure de picryle avec le chloroaminophénol $C^6H^3OH.Cl.NH^2$ 1.2.4 est doué de propriétés différentes. La *3-chlor-4-oxy-2'.4'.6'-trinitrodiphénylamine* $C^6H^3OHClNHC^6H^2(NO^2)^3$ (4 3 ; 2'.4'.6') que M. Dresel a bien voulu préparer et étudier à notre instigation est en cristaux prismatiques rouge foncé, F. 185°,5.

Analyse. — 0gr,2134 de subst. ont donné 30cc,6 N (14°, 717 mm.) — soit en centièmes, calculé pour $C^{12}H^7O^7ClN^4$: N, 15.79 — trouvé : N, 15.90.

Son *dérivé acétylé* est en cristaux prismatiques orange, F. 173°.

Grâce à l'obligeance de la fabrique de produits chimiques ci-devant Sandoz, nous avons eu entre les mains un échantillon du chloronitroaminophénol $C^6H^2OHClNH^2NO^2$ 1.2.4.6 dont il est question dans la demande de brevet allemand de cette maison C 11458 du 10 février 1903. Ce produit condensé également par M. Dresel avec le chlorodinitrobenzène lui a fourni l'*oxychloronitrodinitrodiphénylamine* $C^6H^2OHClNO^2NHC^6H^3(NO^2)^2$ (4 3 5 ; 2'.4') qui cristallise en aiguilles jaune d'or, feutrées, fusibles à 232°.

Analyse. — 0gr,1943 de subst. ont donné 27cc,4 N (18°, 735 mm.) — soit en centièmes, calculé pour $C^{12}H^7O^7ClN^4$: N, 15.79 — trouvé : N, 15.74.

Son dérivé acétylé cristallise dans l'acide acétique cristallisable en prismes jaune brun, F. 188°,5.

Si la constitution de ce chloronitroaminophénol est bien exacte comme on a tout lieu de le croire d'après son mode de formation et ses propriétés, il en résulterait, puisqu'il fournit avec le chlorodinitrobenzène, un produit de condensation différent du produit de la nitration de la 3-chlor-4-oxydinitrodiphénylamine que ce dernier doit avoir la constitution indiquée plus haut.

La 2-chlor-4-acétoxy-2'.4'-dinitrodiphénylamine (1), F. 170°, nitrée dans les mêmes conditions que la précédente, fournit aussi un *dérivé mononitré* qui, après cristallisation dans l'acétone étendue et après avoir été séché au bain-marie, fond à 134°,5.

Analyse. — 0gr,1440 de subst. ont donné 18cc,5 N (19°, 735 mm.) — soit en centièmes, calculé pour $C^{14}H^9O^8N^4Cl$: N, 14.12 — trouvé : N, 14.27.

Cette *nitro-2-chlor-4-acétoxy-2'.4'-dinitrodiphénylamine*

$$C^6H^2\underset{2}{Cl}.\underset{4}{OC^2H^3O}.NO^2NHC^6H^3(\underset{2'}{NO^2})^2_{4'},$$

se dépose dans l'acétone pure en beaux cristaux prismatiques jaune citron, renfermant probablement de l'acétone de cristallisation qu'ils perdent à la température du bain-marie. Elle cristallise aussi dans l'acide acétique étendu, l'acétone étendue, ainsi que dans le mélange de benzène et de ligroïne. Sa solubilité dans les divers dissolvants est la même que celle du dérivé précédent.

Par saponification au moyen du carbonate de soude on obtient un sel de soude gélatineux qui, décomposé par l'acide chlorhydrique, fournit le *dérivé hydroxylé* correspondant. Ce produit cristallise dans l'acide acétique étendu, l'alcool ou l'acétone étendus en jolies aiguilles prismatiques jaune citron, F. 232°,5, et régénère par acétylation le dérivé ci-dessus, F. 134°,5.

La 3.5-dichlor-4-acétoxy-2'.4'-dinitrodiphénylamine (2) nitrée avec les mêmes proportions d'acide nitrique de même densité que ci-dessus, mais en laissant monter la température entre 20 et 30° donne aussi un *dérivé mononitré* qui cristallise dans l'acétone pure et dans l'acide acétique, F. 177°,5.

Analyse. — 0gr,1373 de subst. ont donné 16cc,2 N (17°, 725 mm.) — soit en centièmes, calculé pour $C^{14}H^8O^8N^4Cl^2$: N, 12.99 — trouvé : N, 13.05.

Cette *mononitro-3.5-dichlor-4-acétoxy-2'.4'-dinitrodiphénylamine* $C^6HNO^2Cl^2OC^2H^3O.NHC^6H^3(NO^2)^2$ cristallise en prismes jaune citron, présentant les mêmes solubilités que les dérivés prédents.

Ce composé fournit par saponification au moyen du carbonate de soude le sel de soude du dérivé hydroxylé correspondant sous la forme de paillettes rouge brillant. Le *dérivé hydroxylé* lui-même est en petits cristaux prismatiques, jaune orange, F. 235°. Il est soluble dans l'acide acétique, l'acétone, peu soluble dans

(1) *Bull. Soc. chim.*, 1903, t. 29, p. 1059.
(2) *Bull. Soc. chim.*, 1903, t. 29, p. 1057.

l'alcool, l'éther, le chloroforme et le benzène, insoluble dans la ligroïne. Il régénère par acétylation le dérivé acétylé, F. 177°,5.

M. Dresel en condensant à notre instigation le chlorure de picryle avec le dichloroaminophénol $C^6H^2OH.Cl^2.NH^2$ 1.2.4.6 a obtenu la *3-5-dichlor-4-oxy-2'4'6'-trinitrodiphénylamine*

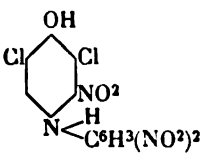
$$C^6H^2Cl^2OH.NH.C^6H^2(NO^2)^3.$$

en cristaux prismatiques, brillants, brun jaune, F. 225°.

Analyse. — 0gr,2094 de subst. ont donné 26cc,8 N (14°, 733 mm.) — soit en centièmes, calculé pour $C^{12}H^6O^7Cl^2N^4$: N, 14.39 — trouvé : N, 14.51.

Son *dérivé acétylé* est en feuillets jaune verdâtre, F. 259°.

Ces caractères étant différents de ceux du dérivé nitré de la dichloroxydinitrodiphénylamine, il en résulte que ce dernier doit correspondre à la formule.



Par la même occasion nous avons encore soumis à la nitration la 4-acétoxy-2'4'-dinitrodiphénylamine dans le but de la saponifier ensuite. Il n'a été en effet préparé jusqu'ici, à notre connaissance, qu'un seul dérivé nitré de la 4-oxy-2'4'-dinitrodiphénylamine, c'est le dérivé mononitré, la 3-nitro-4-oxy-2'4'-dinitrodiphénylamine dont il est question dans le brevet allemand 107971 du 17 mars 1899 de Kalle et Cie (1).

Il a été préparé par condensation du chlorodinitrobenzène avec l'aminonitrophénol $C^6H^3OHNO^2NH^2$ 1.2.4.

Lorsqu'on nitre en revanche l'acétoxydinitrodiphénylamine dans les mêmes conditions que le dérivé dichloré précédent, il se forme un *dérivé dinitré* qui après cristallisation dans l'acétone pure fond à 161°.

Analyse. — 0gr,1395 de subst. ont donné 21cc,2 N (13°, 726 mm.) — soit en centièmes, calculé pour $C^{14}H^9O^{10}N^5$: N, 17.20 — trouvé : N, 17.15.

Cette *dinitro-4-acétoxy-2'4'-dinitrodiphénylamine*

$$C^6H^2(NO^2)^2OC^2H^3ONHC^6H^3(NO^2)^2,$$

(1) Friedländer, *Fortschritte der Teerfarbenfabrikation*, t. 5, p. 428.

cristallise dans l'acétone pure en gros prismes jaune brun et dans l'acétone étendue en belles aiguilles jaunes, qui commencent à brunir et à se contracter vers 155° pour fondre à 161°.

Elle est soluble dans l'acide acétique, l'acétone, le chloroforme et le benzène, peu soluble dans l'alcool, très peu dans l'éther, insoluble dans la ligroïne. Elle donne par saponification au moyen du carbonate de soude un sel de soude se déposant en général sous une forme gélatineuse et qui décomposé par l'acide chlorhydrique fournit la *dinitro-4-oxy-2'.4'-dinitrodiphénylamine*

$$C^6H^2(NO^2)^2{}^{2}{}^{4}OHNH.C^6H^3(NO^2)^2{}^{2'}{}^{4'};$$

cette dernière cristallise dans l'acétone étendue ou dans l'alcool en petites aiguilles jaune citron, F. 225°,5. Son sel ammoniacal cristallise dans l'alcool étendu d'eau en belles aiguilles jaune orange.

Le *dérivé hydroxylé* est très soluble déjà à froid dans l'acide acétique, insoluble dans la ligroïne, peu soluble dans le benzène, plus soluble dans l'alcool, l'éther et le chloroforme, très soluble dans l'acétone.

Analyse. — 0^{gr},1212 de subst. ont donné 20^{cc},6 N (15°, 736 mm.) — soit en centièmes, calculé pour $C^{12}H^7O^9N^5$: N, 19.18 — trouvé : N, 19.26.

Ce composé régénère par acétylation le dérivé acétylé décrit ci-dessus, fusible à 161°.

Nous avons obtenu le même dérivé dinitré en nitrant soit l'éther p.-toluène-sulfonique de l'oxydinitrodiphénylamine soit son éther dinitrophénylique déjà connu, puis saponifiant le produit de la réaction.

L'*éther p.-toluène-sulfonique de l'oxydinitrodiphénylamine* $C^6H^4(OSO^2CH^3C^6H^4)NHC^6H^3(NO^2)^2$ s'obtient en faisant bouillir pendant environ 3/4 d'heure une solution d'oxydinitrodiphénylamine dans la lessive de soude étendue avec du p.-sulfochlorure de toluène. L'éther p.-toluène-sulfonique qui se forme est filtré, lavé à chaud avec de la lessive de soude pour éliminer l'oxydinitrodiphénylamine non transformée.

Il est à l'état brut en poudre jaune verdâtre et cristallise dans l'acide acétique en paillettes de même couleur et dans l'acétone étendue d'eau en aiguilles prismatiques jaune brun, F. 178°,5. Il est facilement soluble dans l'acétone, l'acide acétique et le benzène, assez soluble dans l'alcool, peu soluble dans la ligroïne, insoluble dans l'eau.

Analyse. — 0^{gr},1416 de subst. ont donné 12^{cc},9 N (16°, 724 mm.)

— soit en centièmes, calculé pour $C^{19}H^{15}O^7N^3S$: N, 9.79 — trouvé : N, 10.11.

Ce produit introduit peu à peu dans la partie d'acide nitrique de 46°,8 B. en laissant monter la température jusqu'à 60-70° et en remuant continuellement puis chauffant au bain-marie 1/4 d'heure environ jusqu'à 75°, fournit un *dérivé dinitré* correspondant au dérivé dinitré de l'acétoxydinitrodiphénylamine.

Ce composé est en effet facilement saponifié lorsqu'on le chauffe avec de la lessive de soude et donne la dinitro-oxy-dinitrodiphénylamine F. 225°,5 décrite ci-dessus.

L'*éther p.-toluène-sulfonique de l'oxydinitrodiphénylamine dinitrée* en question $C^6H^3(OSO^2CH^3C^6H^4)(NO^2)^2NHC^6H^3(NO^2)^2$, cristallise en fines aiguilles, jaune citron F. 189°,5. Il est insoluble dans la ligroïne, peu soluble dans les dissolvants organiques sauf dans l'acide acétique et dans l'acétone ; il a été cristallisé dans ces deux dissolvants étendus d'eau.

Quant au *dérivé dinitré* de l'*éther dinitrophénylique de l'oxydinitrodiphénylamine* $C^6H^4[OC^6H^3(NO^2)^2](NO^2)^2NHC^6H^3(NO^2)^2$ on l'obtient d'une manière analogue et il fournit aussi par saponification au moyen de la lessive de soude le dérivé hydroxylé décrit, fusible à 225°,5.

Le dérivé dinitré de l'éther cristallise en feuillets jaune brun, F. 233° ; il est peu soluble dans les dissolvants ordinaires sauf dans l'acétone, il est insoluble dans l'éther et dans la ligroïne.

N° 118. — Sur quelques composés diazoamidés ; par M. Louis MEUNIER.

Au cours de recherches sur la formation des diazoamidés, j'ai été amené à préparer quelques dérivés non encore décrits.

Dinitro 55', diazoamido 22', toluène

$$C^6H^3\begin{cases}CH^3\\N=N-NH\\NO^2\end{cases}\begin{matrix}CH^3\\\\NO^2\end{matrix}\Big\rangle C^6H^3,$$

On dissout 10 gr. de nitro-orthotoluidine $C^6H^3\begin{cases}CH^3\ (1)\\NH^2\ (2)\\NO^2\ (5)\end{cases}$ dans 200 cc. d'acide acétique cristallisable, on ajoute $2^{gr},3$ de nitrite de soude, soit 1 molécule de nitrite pour 2 molécules d'amine.

Il se dépose, par addition d'eau, un précipité de couleur jaune, qui, après cristallisation dans l'acétone, se présente sous forme de

cristaux jaune d'or, fusibles vers 237°. Ils se décomposent par l'acide sulfurique étendu, à chaud, avec départ de l'azote diazoïque. — *Analyse.* Trouvé : N, 22.1 — calculé : N, 22.22.

Diazoamidobenzène ortho, méta et paradisulfoné

$$\begin{matrix} C^6H^4\text{-}N{=}N\text{-}NH\text{-}C^6H^4 \\ | \qquad\qquad\quad | \\ SO^3H \qquad\quad SO^3H \end{matrix}.$$

L'on n'avait décrit jusqu'à présent que le sel de baryum du dérivé para, obtenu incidemment par Schraube et Fritsch (1), par l'action de la paratoluidine sur une solution alcaline d'acide diazosulfanilique; dans ces conditions, le groupement diazoïque émigre en partie de l'acide sulfanilique sur la paratoluidine et l'acide sulfanilique régénéré se combine à son diazoïque pour donner le sel alcalin du diazoamidé correspondant. J'ai obtenu directement les diazoamidés correspondant aux dérivés ortho, méta et paradisulfonés, en employant le mode opératoire suivant :

On dissout 2 molécules d'aniline sulfonée dans une petite quantité d'eau contenant 1 molécule de carbonate de soude ; puis l'on ajoute 1 molécule de nitrite de soude et 1/2 molécule seulement d'acide sulfurique.

Il y a formation de diazoamidobenzène disulfonate de sodium, lequel, dans les trois cas, est extrêmement soluble dans l'eau, et, en raison de la quantité d'acide sulfurique employée, il n'y a pas mise en liberté d'acide

$$2\left(C^6H^4\begin{matrix}NH^2\\SO^3Na\end{matrix}\right) + NO^2Na + {}^1/_2SO^4H^2$$
$$= \begin{matrix} C^6H^4\text{-}N{=}N\text{-}NH\text{-}C^6H^4 \\ | \qquad\qquad\quad | \\ SO^3Na \qquad\quad SO^3Na \end{matrix} + {}^1/_2SO^4Na^2 + 2H^2O.$$

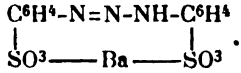
Le dérivé diazoamidé a été précipité de sa solution par saturation au moyen du chlorure d'ammonium ; on a obtenu des précipités cristallins de couleur jaune verdâtre avec le dérivé ortho, jaune franc avec les dérivés méta et para.

Ils ont été purifiés par dissolution dans une petite quantité d'alcool à 95° et précipitation par l'éther.

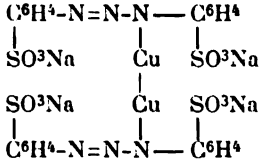
Ce sont des corps très hygrométriques, très solubles dans l'eau.

(1) *D. ch. G.*, 1896, t. **29**, p. 292.

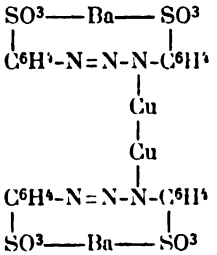
précipitant par le chlorure de baryum en donnant naissance à un sel barytique peu soluble, de formule



Ils réagissent sur la poudre de cuivre en donnant un dérivé cuivreux soluble dans l'eau en rouge et répondant à la formule



La solution aqueuse du dérivé cuivreux précipite d'ailleurs en rouge par le chlorure de baryum pour donner



Tous ces composés présentent bien les caractères des diazoamidés, et, en particulier, ils sont décomposables par les acides étendus avec dégagement de l'azote diazoïque.

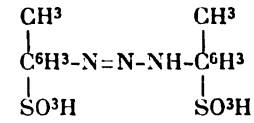
Analyses. — Diazoamidobenzèneparadisulfonate de baryum $C^{12}H^{9}N^{3}S^{2}O^{6}Ba$. Trouvé : Ba, 27.98; N, 8.37 — calculé : Ba, 27.245; N, 8.53.

Diazoamidobenzènemétadisulfonate de baryum. Trouvé : Ba, 28.55; N, 8.35 — calculé : Ba, 27.845; N, 8.53.

Diazoamidobenzèneorthodisulfonate de baryum. Trouvé : Ba, 28.25 — calculé : Ba, 27.845.

Dérivé cuivreux du diazoamidobenzèneparadisulfonate de baryum. Trouvé : Cu, 11.457 — calculé : Cu, 11.45.

Orthodiazoamidotoluèneparadisulfoné



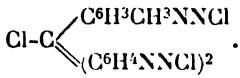
Le sel de sodium se prépare et se purifie comme les précédents, à partir de l'orthotoluidineparasulfonique $C^6H^3\begin{cases}CH^3 & (1)\\ NH^2 & (2)\\ SO^3H & (4)\end{cases}$; ses propriétés sont identiques à celles des diazoamidés dérivant de l'aniline sulfonée.

Son sel de baryum a donné à l'analyse les résultats suivants. Trouvé : Ba, 26.37 et 26.28 ; N, 7.88 — calculé pour $C^{14}H^{13}N^3S^2O^6Ba$: Ba, 26.34 ; N, 8.07.

N° 119. — Sur la diazo-aminofuchsine et la diazo-aminorosaniline ; par MM. L. PELET et W. REDARD.

Dans leur étude de l'action de l'acide azoteux sur la fuchsine, Graebe et Caro (*Annalen*, 1875, t. **179**, p. 192) et E. et O. Fischer (*Annalen* 1878, t. **194**, p. 274) ont montré que la fuchsine se transforme, directement à chaud, en acide rosolique.

En opérant à froid, ces savants démontrèrent l'existence d'un composé intermédiaire, le chlorure de diazofuchsine instable correspondant à la formule :



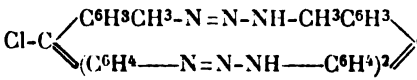
En étudiant de plus près l'action de l'acide azoteux sur la fuchsine, nous avons constaté qu'outre le chlorure de diazoïque, il se forme du chlorure de diazoaminofuchsine en ajoutant à froid une solution titrée de fuchsine en quantité suffisante à une solution de KNO^2 exactement déterminée.

Il est nécessaire d'opérer en solution faiblement acidulée afin de mettre l'acide azoteux en liberté et l'on doit étendre d'une quantité d'eau suffisante pour éviter tout dégagement de vapeurs nitreuses.

Tant que la réaction n'est pas terminée, la solution présente une coloration jaune et l'on reconnaît la fin de la réaction lorsque le liquide est coloré en rouge par la fuchsine en excès.

Si l'on détermine la quantité des produits employés, on remarque que 2 molécules de fuchsine entrent en réaction avec 3 molécules d'acide nitreux.

Dans ces conditions le produit, d'ailleurs instable, contenu dans la solution, ne peut être que le chlorure de diazoaminofuchsine correspondant à la formule :



Nous avons remarqué que la formation de ce dérivé diazoaminé suit les mêmes règles que les dérivés diazoïques, c'est-à-dire que la vitesse de la réaction est proportionnelle à la force (dissociation électrolytique) de l'acide employé pour mettre l'acide azoteux en liberté.

Pour le même acide, la vitesse de réaction dépend naturellement de la concentration de l'acide, ainsi que cela ressort des résultats indiqués ci-dessous, résultats que nous avons obtenus en ajoutant une solution de fuchsine contenant 1 gr. de fuchsine cristallisée à 4 mol. H^2O au litre, à une solution d'azotite de potassium contenant $2^{gr},854$ au litre. La solution d'azotite de potassium était, après dilution suffisante, additionnée de quantités variables d'acide chlorhydrique à 4 0/00.

KNO^2.	HCl.	Fuchsine.	
cc	cc	cc	gr
5	5	38,2	0,0382
5	10	39,2	0,0392
5	15	40,95	0,04095
5	20	43,5	0,0435
5	25	45	0,045

Pour 5 cc. KNO^2, la quantité de fuchsine exigée pour la formation du chlorure de diazoaminofuchsine est $0^{gr},0458$. Les essais ont été faits dans le même temps et l'opération était considérée comme terminée lorsque la coloration rouge de la fuchsine ne disparaissait pas après une minute.

Si à la solution de diazoaminofuchsine on ajoute du carbonate de sodium, il précipite un produit brun floconneux.

Ce produit se décomposant très facilement en acide rosolique doit être séché à froid; à l'état humide il se dissout dans la soude caustique et la seule réaction à laquelle il satisfasse par l'action des acides ou de l'eau à chaud est sa décomposition en acide

rosolique. Séché à 105°, il perd 4 molécules d'eau et n'est pas fusible.

Ce produit analysé donne les résultats suivants :

Dosage de l'azote. — Subst. pesée, 0gr,1938; N à 15° et 721mm,2, 22cc,2; volume de l'azote à 0° et 760 mm., 19cc,6 — soit N, 12,70 0/0.

Dosage de C et H. — Subst. pesée, 0gr,200; CO^2, 0gr,5318; H^2O, 0gr,0974; indiquant C, 72.5; H, 5.32 0/0.

Ce produit ne peut être qu'un composé intermédiaire entre le chlorure de diazoaminofuchsine et l'acide rosolique. Et nous pouvions supposer que nous avions à faire à la tri-diazoaminorosaniline; ce n'est cependant pas le cas, car ce dernier produit exige 18,8 0/0 d'azote pour $C^{40}H^{33}N^9O^2$ tandis que nous n'avons obtenu que les 2/3 de cette quantité, ce qui semble indiquer que nous étions en présence de la di-diazoaminorosaniline correspondant à la formule :

$$OH\text{-}C\begin{cases}C^6H^3CH^3\text{-}N{=}N\text{-}NH\text{-}CH^3C^6H^3\\ C^6H^4 \text{——} N{=}N\text{-}NH \text{——} C^6H^4\\ C^6H^4OH \qquad\qquad OHC^6H^4\end{cases}C\text{-}OH.$$

soit $C^{40}H^{36}N^6O^4$ dont la constitution exige C, 72.4; H, 5.28; N, 12.67 0/0. La formation de ce composé s'explique facilement par décomposition partielle au moment de la précipitation.

La para-fuchsine et la fuchsine nouvelle (chlorhydrate de tri-para-amido-tritolyl-carbhydride) se comportent identiquement comme la fuchsine et donnent les mêmes dérivés correspondants.

(Université de Lausanne, laboratoire de chimie industrielle.)

N° 120. — Action du soufre sur les dérivés organomagnésiens des hydrocarbures aromatiques dihalogénés dans le noyau; M. F. TABOURY.

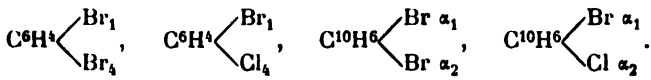
M. F. Bodroux a montré (*Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. **31**, p. 21) que le magnésium réagit, en présence d'éther anhydre, sur les hydrocarbures dihalogénés dans le noyau. Dans ce cas un seul atome d'halogène entre en réaction d'après la formule

$$R\begin{cases}Br\\ X\end{cases} + Mg = Mg\begin{cases}Br\\ R\text{-}X\end{cases}.$$

X représentant Br ou Cl.

Sur ces dérivés organomagnésiens l'oxygène, l'eau et CO^2 réagissent de la même façon que sur les dérivés $Mg\begin{cases}Br\\ R\end{cases}$. J'ai pensé

que le soufre qui transforme ces derniers en thiophénols et en disulfures (*Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. **29**, p. 761).me fournirait dans ce cas les thiophénols et les disulfures bromés ou chlorés correspondants. Mes essais ont porté sur les hydrocarbures dihalogénés suivants :



Voici le mode opératoire que j'ai employé :

A une 1/2 molécule-gramme d'hydrocarbure dihalogéné, j'ajoute son poids d'éther anhydre et 12 gr. de magnésium en tournure. Le tout est placé dans un ballon muni d'un bon réfrigérant ascendant et d'un entonnoir à brome. Je porte l'éther à l'ébullition et je fais tomber par l'entonnoir 1 à 2 cc. de brome sec. La réaction commence aussitôt. Je règle la marche de l'opération en refroidissant plus ou moins le ballon au moyen d'eau froide, et je la termine en chauffant pendant une demi-heure au bain-marie. Je projette alors par petites quantités 16 gr. de soufre pulvérisé, tamisé et séché à l'étuve. A chaque addition de soufre le liquide entre en ébullition, et, les dernières portions une fois introduites, je chauffe pendant une demi-heure au bain-marie. La masse est finalement traitée par HCl étendu en évitant autant que possible une trop grande élévation de température. La solution éthérée surnageante est agitée avec une solution de potasse à 30 0/0 qui dissout le thiophénol chloré ou bromé. Celui-ci après précipitation est purifié par des moyens appropriés. L'éther débarrassé du thiophénol abandonne par évaporation une masse solide qui est soumise à un entraînement à la vapeur d'eau pour éliminer le peu d'hydrocarbure dihalogéné qui n'a pas réagi. Le disulfure est extrait du résidu par cristallisation fractionnée.

Parabromothiophénol $C^6H^4<^{Br_1}_{SH_4}$.

Diparabromodisulfure de phényle $C^6H^4<^{S\text{——}S}_{Br\quad Br}>C^6H^4$.

		Rendement.
Poids de $C^6H^4Br^2$ employé.....	68gr,5	»
Poids de C^6H^4BrSH obtenu.....	32	34 %
Poids de $(C^6H^4Br)^2S^2$ obtenu.....	47	50
Rendement total.....		84

Le *parabromothiophénol* cristallise dans l'alcool en paillettes blanches ayant l'aspect de la naphtaline, d'une odeur caractéristique très prononcée. Il fond à 70-71°.

Analyse. — Trouvé : Br, 42.12 et 42.20 — calculé pour C^6H^4BrSH : Br, 42.32.

Ce composé est identique à celui que Hubner et Alsberg (*Liebig's Ann.*, t. **156**, p. 327) ont obtenu par hydrogénation de $C^6H^4BrSO^2Cl$.

Le *diparabromodisulfure de phényle* cristallise dans la ligroïne, en petites aiguilles inodores, légèrement colorées en jaune et fusibles à 93°.

Analyse. — Trouvé : Br, 42.30 — calculé pour $(C^6H^4Br)^2S^2$: Br, 42.55.

Ce corps a été obtenu par Hubner et Alsberg en laissant le parabromothiophénol s'oxyder à l'air.

Parachlorothiophénol $C^6H^4<^{Cl}_{SH}$.

Diparachlorodisulfure de phényle $C^6H^4<^{S-S}_{Cl\ \ Cl}>C^6H^4$.

		Rendement.
Poids de C^6H^4BrCl employé.....	96gr	»
Poids de C^6H^4ClSH obtenu.....	18	25 %
Poids de $(C^6H^4Cl)^2S^2$ obtenu.....	22	30
Rendement total.....		55

Le *parachlorothiophénol* cristallise dans l'alcool en paillettes blanches possédant une odeur forte et désagréable. Il fond à 54°.

Analyse. — Trouvé : Cl, 24.45 et 24.42 — calculé pour C^6H^4ClSH : Cl, 24.65.

Otto (*Liebig's Ann.*, t. **143**, p. 109) a obtenu autrefois ce composé par action de l'hydrogène naissant sur $C^6H^4ClSO^2Cl$.

Sa solution sulfurique prend à chaud une coloration violette.

Le *diparachlorodisulfure de phényle* cristallise dans l'alcool en petites lamelles blanches et inodores fusibles à 70-71°.

Analyse. — Trouvé : C, 50.20; H, 3.04 — calculé pour $(C^6H^4Cl)^2S^2$: C, 50.17; H, 2.78.

Ce corps qu'Otto a préparé en oxydant C^6H^4ClSH par l'acide nitrique ne donne pas à chaud, en solution sulfurique, de coloration violette.

Parabromothionaphtol $C^{10}H^6<^{Br\,\alpha_1}_{SH\,\alpha_2}$.

Diparabromodisulfure de naphtyle $C^{10}H^6<^{S\text{——}S}_{Br\quad Br}>C^{10}H^6$.

		Rendement.
Poids de $C^{10}H^6Br^2$ employé.....	60gr	»
Poids de $C^{10}H^6BrSH$ obtenu.....	5	10 %
Poids de $(C^{10}H^6Br)^2S^2$ obtenu.....	13	26
Rendement total.....		36

Le *parabromothionaphtol* cristallise dans un mélange d'alcool et d'éther en petites paillettes, légèrement colorées en jaune verdâtre, fusibles à 55-56°.

Analyse. — Trouvé : C, 50.08; H, 2.91; Br, 33.50; S, 13.48 — calculé pour $C^{10}H^6Br.SH$: C, 50.20; H, 2.92; Br, 33.47; S, 13.38.

Il ne peut être distillé même sous pression très réduite.

Le *diparabromodisulfure de naphtyle* se dépose en fines aiguilles légèrement jaunes par refroidissement d'une solution saturée dans le benzène. Il fond à 131-132°.

Analyse. — Trouvé : C, 50.99 et 51.06; H, 2.88 et 3.70; Br, 33.34; S, 13.72 — calculé pour $(C^{10}H^6Br)^2S^2$: C, 50.42; H, 2.52; Br, 33.61; S, 13.44.

En vue d'obtenir de meilleurs rendements en parabromothionaphtol j'ai modifié l'opération de la manière suivante : la réaction terminée, après avoir traité le composé organomagnésien par l'eau, dans le ballon même où s'est effectuée l'opération, j'ai ajouté 10 gr. de magnésium en tournure, et j'ai fait tomber goutte à goutte de l'acide chlorhydrique étendu de façon que tout le métal soit dissout au bout d'une heure environ. Cette opération terminée, j'ai continué le traitement ordinaire.

Voici les rendements obtenus dans ces conditions, en opérant sur 60 gr. de $C^{10}H^6Br^2$:

$C^{10}H^6BrSH$.....	28 %
$(C^{10}H^6Br)^2S^2$.....	6
	34

Il semble que dans cette opération l'hydrogène naissant réduise le disulfure formé pour le transformer en thionaphtol d'après la formule

$$C^{10}H^6<^{S\text{——}S}_{Br\quad Br}>C^{10}H^6 + 2H = 2C^{10}H^6<^{SH}_{Br}.$$

Parachlorothionaphtol $C^{10}H^6<\begin{matrix}SH\ \alpha_1\\Cl\ \alpha_2\end{matrix}$.

Diparachlorodisulfure de naphtyle $C^{10}H^6<\begin{matrix}S\\Cl\end{matrix}—\begin{matrix}S\\Cl\end{matrix}>C^{10}H^6$.

		Rendement.
Poids de $C^{10}H^6ClBr$ employé.....	60gr	»
Poids de $C^{10}H^6ClSH$ obtenu.....	10	20 %
Poids de $(C^{10}H^6Cl)^2S^2$ obtenu.....	17	35
Rendement total.....		55

Le *parachlorothionaphtol* cristallise dans l'alcool en petites houppes brillantes, légèrement colorées en jaune verdâtre fusibles à 43-44°.

Analyse. — Trouvé : C, 62.03; H, 3.45; Cl, 18.15; S, 16.28 — calculé pour $C^{10}H^6ClSH$: C, 61.69; H, 3.59; Cl, 18.25; S, 16.45.

Il est impossible de décolorer ce corps en faisant bouillir, même pendant un temps très court, sa solution alcoolique avec du noir animal.

Dans ces conditions il se transforme en effet intégralement en disulfure.

Le *diparachlorodisulfure de naphtyle* cristallise dans l'éther en fines aiguilles, légèrement colorées en jaune, et fondant à 121-122°.

Analyse. — Trouvé : C, 61.93; H, 3.07; Cl, 17.99 et 18.32; S, 16.58 — calculé pour $(C^{10}H^6Cl)^2S^2$: C, 62.01; H, 3.09; Cl, 18.34; S, 16.53.

Principales propriétés des corps précédents.

I. Les thiophénols halogénés dont je viens de parler précipitent, en solution alcoolique, certains sels métalliques. La couleur du précipité est :

Jaune dans le cas des sels de plomb.
Blanc sale dans le cas des sels de cuivre.
Blanc dans le cas des sels de mercure.
Jaune clair dans le cas des sels d'argent.

Dans les mêmes conditions les disulfures dihalogénés ne fournissent pas de précipité.

II. Les thiophénols halogénés s'oxydent à l'air et se transforment en disulfures dihalogénés. Leurs solutions potassiques

traitées par l'eau de brome ou par l'eau oxygénée sont oxydées. La réaction est immédiate dans le cas de l'eau de brome, tandis que dans le cas de l'eau oxygénée, le disulfure formé met un certain temps à se précipiter entièrement.

III. Les disulfures halogénés sont facilement réduits par l'hydrogène naissant et se transforment en thiophénols correspondants.

La réduction n'est cependant pas intégrale.

Action du chlorure de benzoyle sur les combinaisons organomagnésiennes sulfurées $Mg<^{Br}_{S\text{-}R\text{-}X}$.

Ayant montré antérieurement (*Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. **29**, p. 764) que les chlorures d'acides réagissent sur les combinaisons organomagnésiennes sulfurées de formule $Mg<^{Br}_{S\text{-}R}$ en donnant l'éther-sel correspondant, j'ai été amené à faire réagir C^6H^5COCl sur les combinaisons organomagnésiennes sulfurées de formule $Mg<^{Br}_{S\text{-}R\text{-}X}$.

Tout se passe d'une manière identique.

Voici le mode opératoire employé :

Après avoir fait réagir le soufre sur la combinaison organomagnésienne, je fais tomber sur la masse le chlorure de benzoyle (une molécule de ce dernier pour une molécule d'hydrocarbure dihalogéné). Une vive réaction se produit et l'éther est porté à l'ébullition. J'achève l'opération en chauffant pendant une demi-heure au bain-marie, puis, la liqueur ayant été traitée par l'eau et l'acide chlorhydrique je décante la solution éthérée que j'évapore. Le résidu solide laissé en contact pendant 24 heures avec une solution de carbonate de potassium lui abandonne l'acide benzoïque formé. Le thiobenzoate est ensuite purifié par cristallisation dans un dissolvant approprié.

Thiobenzoate de parabromophényle $C^6H^5CO\text{-}S\text{-}C^6H^4\text{-}Br$.

Poids de $C^6H^4Br^2$ employé.....	125gr
Poids d'éther obtenu.....	52
Rendement.....	35 %

Ce corps dont l'aspect rappelle l'anhydride phtalique cristallise dans la ligroïne en longues aiguilles blanches, fusibles à 83-84°.

Analyse. — Trouvé : C, 53.27 et 52.77; H, 2.64 et 2.54; S, 11.58; Br, 27.24 — calculé pour $C^6H^5COSC^6H^4Br$: C, 53.24; H, 3.07; S, 10.92; Br, 27.30.

Thiobenzoate de parachlorophényle $C^6H^5CO\text{-}S\text{-}C^6H^4Cl$.

Poids de C^6H^4ClBr employé	100gr
Poids d'éther obtenu	32
Rendement	24 %

Ainsi que l'éther précédent, il cristallise dans la ligroïne en grandes et fines aiguilles blanches. Celles-ci fondent à 75-76°.

Analyse. — Trouvé : C, 62.55; H, 3.91; Cl, 14.06; S, 12.83 — calculé pour $C^6H^5COSC^6H^4Cl$: C, 62.77; H, 3.62; Cl, 14.28; S, 12.87.

Thiobenzoate de parabromonaphtyle $C^6H^5\text{-}CO\text{-}S\text{-}C^{10}H^6Br$.

Poids de $C^{10}H^6Br^2$ employé	100gr
Poids d'éther obtenu	43
Rendement	38 %

Cet éther se sépare de sa solution chloroformique en fines aiguilles légèrement colorées en jaune fusibles à 120-121°.

Analyse. — Trouvé : C, 59.17; H, 3.28; Br, 22.99; S, 9.25 — calculé pour $C^6H^5CO\text{-}SC^{10}H^6Br$: C, 59.47; H, 3.20; Br, 23.32; S, 9.32.

Thiobenzoate de parachloronaphtyle $C^6H^5\text{-}CO\text{-}S\text{-}C^{10}H^6Cl$.

Poids de $C^{10}H^6BrCl$ employé	100gr
Poids d'éther obtenu	40
Rendement	32 %

Ce corps cristallise dans l'alcool en petits prismes fusibles à 111-112°.

Analyse. — Trouvé : C, 67.89; H, 3.79; Cl, 12.06; S, 10.50 — calculé pour $C^6H^5CO\text{-}S\text{-}C^{10}H^6Cl$: C, 68.45; H, 3.68; Cl, 11.89; S, 10.72.

J'étudie en ce moment l'action du sélénium sur les composés organomagnésiens des hydrocarbures aromatiques dihalogénés. Je ferai connaître prochainement les résultats obtenus.

(Laboratoire de chimie, Faculté des sciences de Poitiers.)

N° 121. — Sur la glycérine normale du sang; par M. Maurice NICLOUX.

M. Mouneyrat a adressé à mon travail sur la glycérine normale du sang un certain nombre de critiques qui ont fait l'objet de quatre notes successives dans les comptes rendus de la Société de Biologie (1). Celles-ci ont entraîné de ma part, dans ces mêmes comptes rendus (2), la publication respective de quatre notes, réponses à celles de M. Mouneyrat.

Cet auteur n'a rien ajouté d'essentiel dans le mémoire d'ensemble qu'il vient de faire paraître dans le *Bulletin de la Société Chimique* (3e série, t. **21**, p. 409-416).

Dans ces conditions je juge, pour ma part, qu'il est inutile de reprendre un texte publié par ailleurs. Il suffit au lecteur de s'y reporter. Les indications bibliographiques des renvois (1) et (2) permettront à quiconque s'intéresse à la question de recourir aux textes et aux détails des expériences pour juger tous les éléments de la discussion.

Je me contenterai de résumer la question dans les quelques lignes suivantes :

M. Mouneyrat m'a successivement objecté :

1° Que la détermination du rapport $\frac{CO^2}{O^2}$ correspondant à l'oxydation de la glycérine par la méthode que j'ai indiquée (3) n'était pas suffisamment exacte lorsqu'on opère sur quelques milligrammes de substance.

Il n'en est rien, puisque par le bichromate la quantité d'oxygène est déterminée avec une erreur relative qui ne dépasse pas 5 0/0, la détermination de l'acide carbonique est plus précise encore.

2° Que d'autres corps peuvent provoquer la réduction observée.

Il n'en est rien, car la distillation et l'entraînement par la vapeur d'eau peuvent s'effectuer en milieu très légèrement acide (acide acétique) neutre ou alcalin. Ces corps ne peuvent donc être ni à fonction basique ni à fonction acide. D'ailleurs l'opération serait-elle

(1) A. Mouneyrat, Y a-t-il de la glycérine libre dans le sang normal ? (*C. R. de la Soc. de biol.*, 1903, t. **56**, p. 1207, 1438, 1596, 1599).

(2) M. Nicloux, Sur la glycérine du sang (*ibid.*, 1903, t. **56**, p. 1229, 1488, 1636, 1698).

(3) *Bull. Soc. chim.*, 3e série, 1903, t. **29**, p. 245; et pour les détails : Contribution à l'étude physiologique de la glycérine (*Journal de Physiol. et de Pathol. gén.*, **1903**, t. **5**, p. 803-819 et 827-843).

menée en ce milieu si légèrement acide (acide acétique) qu'il est à peine sensible aux réactifs, que les sels des acides du sang ajoutés dès le début au sang lui-même ne subissent pas la moindre décomposition; l'expérience montre, en effet, qu'il n'y a pas de déplacement par l'acide acétique dans ces conditions.

D'autre part, comme je l'ai démontré, ni le glycogène, ni le glucose ne sont entraînés dans mon appareil d'entraînement dans le vide et ne peuvent, par conséquent, contribuer à la réduction du bichromate.

3° Que la glycérine pourrait provenir par hydrolyse possible de substances contenues dans le sang, qui la renferme à l'état de combinaison.

Il n'en est rien car ces corps ne peuvent être, comme je l'ai démontré expérimentalement, ni les graisses, ni la lécithine (qui fixée d'ailleurs pour la plus grande partie aux globules rouges, est éliminée lors de la précipitation des matières albuminoïdes du sang), ni même les glycérophosphates (1).

Bien plus, on peut mettre ces derniers sels en solution au contact du sang à l'étuve à 38° pendant 15 heures, dans des conditions par conséquent particulièrement favorables à l'hydrolyse, et constater alors, après avoir fait subir à ce sang toutes les manipulations nécessaires à l'extraction de la glycérine dans les conditions que j'ai décrites (volume d'entraînement 400 à 500 cc., ceci pour répondre aux objections de la p. 446, du mémoire de M. Mouneyrat), que ces sels n'ont pas subi la moindre décomposition.

Finalement il n'y aurait donc à tenir compte dans le mémoire de M. Mouneyrat, que de *deux* expériences (p. 412 de son mémoire) sur l'extraction éthérée de substances contenues dans le sérum

(1) Quel est l'auteur, qui opérant sur 2 gr. de glycérophosphate de chaux et arrivant par une série de manipulations, qui d'après lui provoquent l'hydrolyse, à l'obtention finale de 1^{gr},75 de glycérine sur les 1000 milligr. environ qu'il devrait obtenir, oserait conclure à l'hydrolyse? C'est pourtant ce qu'a fait M. Mouneyrat. J'ai du reste, dans les notes citées, démontré par un entraînement fait en deux temps la parfaite stabilité des glycérophosphates dans ces conditions qui sont justement celles de l'extraction de la glycérine du sang.

Et qui encore pourrait se croire autorisé à conclure de l'hydrolyse de l'acide glycérophosphorique [corps peu stable étudié par J. Cavalier et Pouget : Sur l'acide glycérophosphorique (*Bull. Soc. chim.*, 3e série, 1899, t. **21**, p. 363-366)], à l'hydrolyse des glycérophosphates dont ces auteurs d'ailleurs ne font pas mention? C'est aussi ce que fait M. Mouneyrat.

Mais personne ne peut empêcher M. Mouneyrat, à qui j'ai déjà fait dans mes notes de la *Société de Biologie* la même remarque, de persister dans de telles erreurs, et mieux, de faire dire au texte de MM. J. Cavalier et Pouget ce que ses auteurs n'ont pas écrit.

qui, après entraînement par la vapeur d'eau, réduisent le bichromate, alors que la glycérine est insoluble dans l'éther.

Ces expériences tout d'abord en trop petit nombre, mettent en œuvre une technique défectueuse. En effet, pour démontrer que dans le sérum après séparation des matières albuminoïdes, et par suite dans les liquides d'entraînement par la vapeur d'eau qui en proviennent, des substances autres que la glycérine, provoquent la réduction du bichromate, M. Mouneyrat avait à sa disposition pour tenter l'extraction éthérée : soit le sérum, soit le liquide d'entraînement. M. Mouneyrat s'est adressé au plus complexe : le sérum alors que son expérience de contrôle était faite avec de l'eau distillée additionnée de 5 mgr. de glycérine.

Quand on veut tirer des conclusions rigoureuses d'expériences comparatives, encore faut-il se placer dans des conditions strictement comparables surtout lorsqu'il s'agit de l'insolubilité de quelques milligrammes d'une substance vis-à-vis de plusieurs centaines de grammes de réactifs.

En définitive toutes les conclusions de mes travaux antérieurs restent entières.

EXTRAITS DES MÉMOIRES FRANÇAIS

Courbes de dissociation; **A. BOUZAT** (*C. R.*, t. **136**, p. 1395). — De la comparaison des courbes de dissociation, l'auteur déduit la loi suivante : si l'on range dans le même groupe tous les systèmes univariants dans lesquels un corps solide donne naissance par dissociation à un autre corps solide et un corps gazeux, le rapport des températures absolues correspondant à une même pression de dissociation dans deux systèmes quelconques du groupe est constant quelle que soit la pression.

D'après la formule de Clapeyron, cette proposition est équivalente à une autre : la variation d'entropie qui résulte de la mise en liberté d'une molécule de gaz sous une pression déterminée est la même pour tous les systèmes du groupe. R. MARQUIS.

Courbes de sublimation; **A. BOUZAT** (*C. R.*, t. **137**, p. 175). — Les courbes de sublimation (courbes *sol.* $\rightleftarrows$ *gaz*) doivent être rangées dans le même groupe de dissociation : *sol.* $\rightleftarrows$ *sol.* + *gaz*.

R. MARQUIS.

Courbes de pression des systèmes univariants qui comprennent une phase gazeuse; **A. BOUZAT** (*C. R.*, t. **137**, p. 322). — L'auteur distingue 4 groupes de systèmes univariants comprenant une phase gazeuse : le groupe I des systèmes *sol.* $\rightleftarrows$ *liq.* + *gaz*, le groupe II des systèmes *sol.* $\rightleftarrows$ *sol.* + *gaz* et des systèmes *sol.* $\rightleftarrows$ *gaz*, le groupe III des systèmes *liq.* $\rightleftarrows$ *liq.* + *gaz* et des systèmes *liq.* $\rightleftarrows$ *gaz*, le groupe IV des systèmes *liq.* $\rightleftarrows$ *sol.* + *gaz*. A chacun de ces 4 groupes s'applique la loi suivante : le rapport des températures absolues correspondant à une même pression dans deux systèmes quelconques d'un même groupe est constant quelle que soit la pression. D'autre part, quand 4 courbes de groupes différents se rencontrent, les angles formés par leurs tangentes avec l'axe des températures vont en décroissant de la courbe I à la courbe IV. R. MARQUIS.

Dosage des chlorates, bromates et iodates; **Léon DÉBOURDEAUX** *C. R.*, t. **138**, p. 147; 18.1.1904). — Ce procédé repose sur l'oxydation de l'acide oxalique en solution contenant 5 gr. de SO^4Mn et 12 cc. SO^4H^2 pour 100 cc., par les chlorates, bromates et iodates. Cette oxydation se fait suivant les équations :

$$ClO^3H + 3C^2O^4H^2 = 6CO^2 + 7H^2O + HCl,$$
$$BrO^3H + 3C^2O^4H^2 = 6CO^2 + 7H^2O + HBr,$$
$$2IO^3H + 5C^2O^4H^2 = 10CO^2 + 6H^2O + I^2.$$

On opère comme il a été dit pour le dosage de l'azote nitrique (*Bull.*, t. **29**, p. 1903). De plus, pour éviter l'action de MnO^4K sur les halogènes, il faut opérer le dosage de l'acide oxalique en présence de leurs sels d'argent, obtenus par addition d'un excès de NO^3Ag. R. MARQUIS.

Sur la présence de l'aldéhyde formique dans l'air atmosphérique; **H. HENRIET** (*C. R.*, t. **138**, p. 203; 25.1.1904). — L'auteur a caractérisé l'aldéhyde formique dans le résidu de l'évaporation de l'eau provenant des brouillards. La quantité de cette aldéhyde oscille entre 1/100000 et 5/100000 du poids de l'air, elle est proportionnelle à la température extérieure.

R. MARQUIS.

5 Juin 1904 3e série, t. XXXI-XXXII, n° 11

Bradford University Library JUN 27 1904

BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

COMPRENANT

LE PROCÈS-VERBAL DES SÉANCES, LES MÉMOIRES

PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ

L'ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

PUBLIÉS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER

LA REVUE DES BREVETS, ETC.

COMMISSION D'IMPRESSION :

MM. G. ANDRÉ, V. AUGER, A. BÉHAL, G. BERTRAND, A. GAUTIER, M. HANRIOT, H. MOISSAN.

RÉDACTEURS :

MM. P. ADAM, V. AUGER, BLAISE, L. BOURGEOIS, L. BOUVEAULT, BURCKER, COPAUX, A. CORVISY, M. DELACRE, DESGREZ, J. DUPONT, FERNBACH, FREUNDLER, HÉBERT, LAMBLING, LESPIEAU, MARQUIS, F. REVERDIN, TH. SCHNEIDER, SIMON, VALEUR, VÈZES, WAHL, ED. WILLM.

Secrétaire de la rédaction : M. BEHAL.

Ce numéro contient :

Procès-verbaux et Mémoires..... Tome XXXI, p. 657 à 704
Analyse des Travaux étrangers..... Tome XXXII, p. 644 à 704

Le *Bulletin* paraît en deux parties : **Mémoires — Travaux étrangers**, destinées à être, en fin d'année, classées et reliées séparément. Il est servi gratuitement à tous les membres de la Société.

Les personnes étrangères à la Société peuvent s'abonner aux prix suivants :

Un an : Paris, 30 fr. — Départements, 32 fr. — Union postale, 33 fr.

Périodicité bi-mensuelle (5 et 20 de chaque mois).

Les abonnements peuvent être pris aux bureaux de la Société, 8, rue Favart.

PARIS

MASSON ET Cie, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, Boulevard Saint-Germain (6e)

1904

GRANDS PRIX
PARIS 1889 & 1900

DE LAIRE & Cie

92, Rue Saint-Charles, PARIS

PRODUITS DE CHIMIE ORGANIQUE

USINES

92, Rue Saint-Charles et Quai des Moulineaux, 47

(PARIS) — (ISSY)

INSTRUMENTS DE PRÉCISION EN VERRE
CONSTRUCTEUR
G. BERLEMONT, 11, rue Cujas — Paris.
Chargé des Cours du Travail du Verre à l'École de Physique et de Chimie et à la Faculté des Sciences de Paris.
INSTALLATION TECHNIQUE DE LABORATOIRES SCIENTIFIQUES ET INDUSTRIELS
VERRERIE, TERRE, GRÈS, PORCELAINE, CAOUTCHOUC.
Téléphone 807-37

SOMMAIRE DU N° 11

Pages.

Extraits des procès-verbaux des séances..... 657

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

ABELOUS (J.-E.) et H. RIBAUT. Sur la non existence du philothion, prétendue diastase hydrogénant le soufre..... 698

BOUVEAULT (L.) et G. BLANC. Transformation des acides monobasiques saturés dans les alcools primaires correspondants..... 666

BOUVEAULT (L.) et G. BLANC. Préparation d'alcools primaires au moyen des acides correspondants..... 672

BOUVEAULT (L.) et A. WAHL. Sur les éthers isonitrosoacétiques..... 675

BOUVEAULT (L.) et A. WAHL. Action de N^2O^3 et N^2O^4 sur les éthers nitrosoacétiques..... 679

BERGER (E.). Sur la vitesse de décomposition du mélange d'azotite de sodium et de chlorhydrate d'ammoniaque..... 662

GRIMAL (Emilien). Sur l'essence d'Artemisia herba alba d'Algérie..... 684

KLING (André). Sur l'acétolate de méthyle..... 682

LUMIÈRE (A. L.) et F. PERRIN. Action de la diéthylchloroformamide sur les alcools et les phénols..... 689

SEYEWETZ (A.) et GIBELLO. Sur le dosage de la formaldéhyde et de ses polymères..... 691

FÉRY (Ch.). Sur un nouveau pyromètre..... 701

BIBLIOGRAPHIE.

MOISSAN (Henri). Traité de Chimie minérale..... 702

VIENT DE PARAITRE :

La deuxième partie de la table du **Bulletin de la Société chimique** de 1889 à 1898 (1171 pages), rédigée par Th. SCHNEIDER, ancien Secrétaire de la Rédaction du *Bulletin de la Société chimique.*

PRIX . . . . . **30 francs**

Pour les deux tables.

SUITE DU SOMMAIRE

ANALYSE DES TRAVAUX ÉTRANGERS.

Chimie générale.

Pages.

ABEGG (R.) et W. HERZ. Acide borique, fluorure de potassium et acide fluorhydrique (d'après les essais de R. Abegg, J. Fox et W. Herz)..... 632
COFFETTI (G.). Sur la conductibilité électrique et les coefficients de température dans les solvants organiques..... 633
CRISMER (L.). Températures critiques de dissolution. Leur application à la préparation des alcools méthyl-éthyl- et propyliques purs et anhydres. Variations des températures critiques de dissolution dans la série homologue des alcools normaux..... 641
GOLDSCHMIDT (Fr.). Variation du coefficient de solubilité de l'ammoniaque dans l'eau en présence d'urée..... 648
JONES (H.). Poids atomique du lanthane..... 649
KREVANN (R.). Détermination de la constitution des corps au moyen de quelques essais qualitatifs sur les phénomènes de transport. Réponse à M. Bredild..... 649
KREMANN. Influence de la nature des électrolytes et de la matière des électrodes sur la formation de l'ozone..... 650
KUSTER et GRUTERS. Sur la fixation du point de neutralisation par la mesure des conductibilités..... 650
MAMELI (E.). Ébullioscopie des phénols, alcools, oximes et acides, en solution benzénique 651
MEYER (Julius). Poids atomique du fluor..... 652
ODDO (G.). Sur la dépolimérisation. Réponse à M. Ciamician..... 654
PELLINI (G.). Recherches sur le poids atomique du tellure..... 654
PELLINI (G.). Radio-activité et poids atomique du tellure..... 654
QUARTAROLI (A.). Sur la vitesse des réactions polyphasiques..... 655
ROHLAND (P.). Sur la marche de l'hydratation et du durcissement de quelques sulfates..... 655
SCHIAVON (G.). Solubilité de l'acétate de sodium dans l'eau et l'alcool..... 656
SEUBERT (Karl). Note sur le poids atomique vraisemblable du tellure et sur le calcul, en général, des poids atomiques..... 657
STRAUB (Walther). Remarques et essais sur la réaction entre le phosphore jaune et le cuivre en solution aqueuse..... 657
TRAUBE. Les propriétés physiques des éléments de l'équation de Van der Waals..... 658

Chimie minérale.

ANTHONY (V.). Sur la formation d'acide dithionique..... 661
BRUNI (G.). Sur les propriétés solvantes de l'hyponazotide..... 662

MASSON ET Cie, ÉDITEURS, 120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN, PARIS (6e).

VIENT DE PARAITRE :

Biologie générale des Bactéries

PAR

E. BODIN

Professeur de Bactériologie à l'Université de Rennes.

Un volume petit in-8° de l'*Encyclopédie scientifique des Aide-Mémoire.*

Broché..... **2** fr. **50** | Cartonné toile..... **3** fr.

Ce petit livre pourrait être intitulé : *Introduction à l'étude de la Bactériologie.* L'auteur y expose, en effet, d'une façon aussi claire et aussi concise que possible, les principales notions générales sans lesquelles l'étude des espèces bactériennes pathogènes ou autres ne saurait être fructueuse.

dresse à ceux qui s'occupent des sciences médicales et à tous ceux qui sont des multiples phénomènes physico-chimiques relevant des infiniment petits.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 13 MAI 1904.

Présidence de M. HALLER, *président.*

Le procès-verbal est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres résidents :

M. HÉRISSEY (Henri), pharmacien de 1re classe, 4, avenue de l'Observatoire, à Paris;

M. BRETEAU, pharmacien-major, 5, square du Croisic;

M. ANDRÉ (Emile), interne à la Maternité, boulevard de Port-Royal;

M. ALLARD, pharmacien, 36, rue des Martyrs;

M. RENAUD (Jean-André), interne des hôpitaux, 74, boulevard Magenta;

M. CHARPENTIER, Établissements Poulenc frères, 31, rue Parmentier, à Ivry (centre).

Sont nommés membres non résidents :

M. BATAILLE (Pierre), à Pia (Pyrénées-Orientales);

M. THOMAS (Paul), ingénieur chimiste, 7, rue de l'Amelier, à Avignon (Vaucluse);

M. GODFIN, professeur au Lycée Faidherbe, 98, rue Barthélemy-Delespaul, à Lille;

M. BONLEZ, chimiste à la Savonnerie Maubert, 90, rue Caumartin, à Lille;

M. GAUTHIER-DAMIEN, chef des travaux à la Faculté des sciences de Clermond-Ferrand (Puy-de-Dôme);

M. ATWATER, professeur de physiologie à l'Université de Middletown (Conn.).

Sont proposés pour être membres non résidents :

M. le baron PREVOST, à Draguignan (Var), présenté par MM. DUPONT et CHARABOT;

M. DE MALLMANN (René), licencié ès sciences, 92, boulevard Flandrin, présenté par MM. HALLER et Robert PADOW.

La Société a reçu pour la bibliothèque :

La *Revue générale de chimie pure et appliquée*, de Jaubert ;

Les *Annales de la brasserie et de la distillerie*, de Fernbach ;

La *Revue de métallurgie*, n° 4 ;

Le 47e fascicule du 2e supplément du *Dictionnaire de chimie pure et appliquée*, de Wurtz ;

Un extrait des comptes rendus de M. Chesneau *sur la diminution apparente d'énergie d'un acide faible en présence d'un sel neutre de cet acide*,

Nomenclature des mémoires de physique expérimentale et de physique mathématique présentés en France dans le courant du XIXe siècle, par M. Estanave ;

Irrigation in india, par Herbert M. Wilson ;

Report of progresse of stream measuremants for the calendar year 1902, par M. F. H. Newell (4 fascicules) ;

The relation of rainfull to run off, par George W. Rafter ;

Storage reservoirs on stony creck, California, par Burt Cole ;

California hydrography, par Joseph Baslow Lippincott ;

Chemical analyses of igneous rocks, par Henry Stephens Washington ;

The mineral resources of the resources of the mount Wrangell district, Alaska, par Walter C. Mendenhall and Frank C. Schrader ;

Reconnaissance from fort Hamlin to Kotzebue Sonnd Alaska, par Walther C. Mendenhall ;

Forest conditions in the cascade range forest reserve oregon ;

Drainage modifications, par W. G. Tight ;

Edge corrections in the calculation of the absolute capacity of condensers ;

Metabolism and division in protozoa, par Amos W. Peters.

M. HALLER fait part à la Société des félicitations qu'il a adressées à M. Békétoff, membre de l'Académie des sciences de Saint-Pétersbourg, à l'occasion de son jubilé. M. Békétoff a répondu par la lettre suivante :

« MONSIEUR ET HONORÉ COLLÈGUE,

« Je suis très ému de l'insigne honneur que m'a fait la Société chimique de Paris en me félicitant pour la part modeste que mes travaux ont pu prendre dans la marche de la science. Je vous

remercie personnellement pour vos souhaits bienveillants et en même temps je vous demande, bien cher collègue, de présenter mes respectueux remerciements à la Société chimique que j'ai vue naître et dont j'ai suivi le développement rapide avec le plus grand intérêt.

« Veuillez agréer, Monsieur et Honoré Collègue, l'expression de mes sentiments les plus distingués. N. Béketoff. »

MM. A. Brochet et J. Petit ont constaté que le platine se dissout d'une façon remarquable dans les cyanures sous l'action du courant alternatif. Avec le cyanure de potassium à 4 molécules-grammes par litre la dissolution dépasse un 1/2 gramme par ampère-heure pour une densité de courant correspondant à 40 ampères par décimètre carré environ. Cette dissolution correspond à une usure de 1/10 de millimètre par heure. On obtient en une seule opération les platino-cyanures alcalins et alcalino-terreux, notamment celui de baryum dont la préparation très complexe est longue et onéreuse. Le sel de baryum se présente sous deux variétés qui diffèrent par leur couleur et par l'intensité de leur fluorescence sous l'influence des rayons X et des corps radioactifs.

M. Lespieau communique le résultat de ses recherches sur le cyanure d'allyle. Il a trouvé que ce corps répond à la formule attendue sans transposition moléculaire, mais que l'hydratation déplace la liaison éthylénique.

Société chimique de Paris. — Section de Lyon.

SÉANCE DU 22 AVRIL 1904.

Présidence de M. Barbier, *président.*

MM. Morel et Chenu ont cherché à prouver que le composé organique iodé appelé iodothyrine isolé du corps thyroïde par Baumann et Ostwald n'est pas, comme on le croyait jusqu'ici, le principe actif des glandules parathyroïdes.

Dans ce but, ils ont comparé la quantité d'iode renfermée dans ces glandules à celle que contient un poids égal de corps thyroïde

pris sur le même animal et ont trouvé dans tous les cas (chien, lapin, poulet, etc.) notablement plus d'iode dans ce dernier que dans les glandules parathyroïdes, ce qui devrait être le contraire si l'iodothyrine était le principe actif de ces glandules.

En opérant par exemple sur les corps thyroïdes et parathyroïdes de huit chiens, ils ont trouvé qu'en moyenne 1 gr. de parathyroïdes à l'état frais contient $0^{mm},0563$ d'iode tandis, que 1 gr. de corps thyroïde à l'état frais renferme $0^{mm},23$ d'iode.

Ces résultats sont contraires à ceux obtenus par Gley. MM. Morel et Chenu, sans discuter la valeur des résultats de Gley, ont obtenu pour le dosage de l'iode dans le corps thyroïde des nombres plus faibles avec la méthode de Gley qu'avec celle de Baumann.

Dans leurs recherches, MM. Morel et Chenu ont opéré de la façon suivante en employant pour le dosage de l'iode la méthode de Baumann qu'ils ont légèrement modifiée.

Les glandes ou glandules lavées à l'eau distillée après avoir été débarrassées des parties étrangères, sont séchées sur du papier filtre puis pesées.

On détruit ensuite la matière organique par chauffage au rouge avec de la potasse et du nitrate de potasse, puis on reprend le résidu par l'eau alcaline. L'iode est alors libéré par l'acide nitreux, puis extrait par le sulfure de carbone et titré colorimétriquement (approximation $0^{gr},0025$).

Avec cette méthode, MM. Morel et Chenu n'ont pu déceler dans aucun cas l'iode dans les deux parathyroïdes externes, mais ils ont pu doser ce corps dans le poids correspondant de corps thyroïde après s'être assurés de l'absence de toute trace d'iode dans les réactifs.

Ils concluent que les glandes parathyroïdes renferment beaucoup moins d'iode que le corps thyroïde et si leur ablation provoque des accidents souvent mortels, il faut attribuer ces effets à la présence dans ces glandules d'une substance active non iodée.

En condensant la formaldéhyde avec des phénols ou des acides phénols bromés, M. Sisley a obtenu diverses matières colorantes teignant les mordants métalliques.

La plus intéressante, obtenue en condensant l'acide dibromogallique avec la formaldéhyde en présence d'un acide minéral, a été préparée par M. Sisley en 1895, ainsi qu'en fait foi un pli cacheté déposé au greffe des prud'hommes de Lyon le 5 février 1895. La réaction qui lui donne naissance est exprimée par l'équation :

$$2(C^7H^4Br^2O^5) + CH^2O = C^{13}H^6Br^2O^5 + Br^2 + 2H^2O.$$

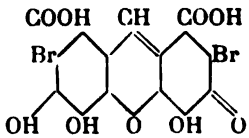
Le rendement en couleur brute est de 50 0/0, de l'acide dibromogallique employé.

En même temps que cette couleur, il se forme une certaine proportion d'une autre couleur provenant de la décomposition de l'acide dibromogallique en dibromopyrogallol sous l'influence de la chaleur provenant de la réaction.

La séparation des deux colorants peut être effectuée en utilisant la différence de solubilité dans l'alcool de leurs dérivés acétylés.

La matière colorante principale teint les divers mordants en nuances très voisines du campêche, la solidité des teintures aux acides et au savonnage est bonne, mais la solidité à la lumière est médiocre.

L'étude de cette couleur a démontré qu'elle était une trioxyfluorone bromée dicarboxylée, et M. Sisley a pu réaliser sa synthèse en bromant dans l'acide acétique cristallisable la trioxyfluorone dicarboxylée découverte postérieurement par Mœhlau en condensant l'acide gallique avec la formaldéhyde et traitant l'acide méthylènedigallique obtenu par l'acide sulfurique nitreux. Sa formule de constitution est exprimée par le schéma :



Elle donne naissance à un dérivé diacétylé : colorant rouge vineux ne teignant pas les mordants métalliques et possédant le dichroïsme des mono-oxyfluorones; par acétylation complète, on obtient un dérivé tétracétylé non colorant.

Distillée avec de la poudre de zinc dans un courant d'hydrogène, la couleur donne une petite quantité de xanthène (oxyde de méthylène-diphényle).

La couleur que l'on obtient en même temps que la couleur principale est probablement de la trioxyfluorone dibromée.

M. Juillard présente le résultat de ses recherches sur l'érythrine.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 122. — Sur la vitesse de décomposition du mélange d'azotite de sodium et de chlorhydrate d'ammoniaque; par M. E. BERGER.

Dans le présent travail j'ai étudié au point de vue quantitatif une réaction classique irréversible, la décomposition d'un mélange à molécules égales d'azotite de sodium et de chlorure d'ammonium, ce mélange fournit de l'azotite d'ammonium qui se décompose suivant l'équation connue

$$NO^2NH^4 = 2N + 2H^2O.$$

La décomposition de l'azotite d'ammoniaque a fait l'objet de quelques travaux. Lœw (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 3018; 1890), a observé qu'une dissolution très étendue, 4 à 5 0/0, ne se décompose que très lentement, même à l'ébullition, mais que la décomposition est rendue immédiate, même à froid, si on ajoute de la mousse de platine. Angeli et Boéris (*Gazz. chim. ital.*, t. **22**, 2e partie, p. 349; 1892), ont fait à 90° sur une solution diluée une expérience comparative où ils étudient l'accélération du dégagement d'azote produit par l'addition à l'azotite d'ammoniaque d'un sel ayant avec lui un ion commun NO^2Na ou AmCl; addition qui diminue la dissociation électrolytique. Ils admettent comme conséquence que la décomposition porte sur les molécules non dissociées et que les ions NO^2 et NH^4 sont sans action l'un sur l'autre. Wegscheider (*Zeit. phys. Ch.*, t. **36**, p. 543; 24.1901) discute cette interprétation et montre que le fait peut s'expliquer par la réaction des ions en tenant compte de l'accélération produite par l'accroissement de concentration d'un des ions. Arndt (*Zeit. physik. Chem.*, t. **39**, p. 64; 12. 11.1901) a étudié la vitesse de décomposition mais dans des limites de température 60-70° et de concentration $0^m,3$ à $0^{mol},6$ par litre assez peu étendues. Ses conclusions sont les mêmes que celles d'Angeli et Boeris. Il a aussi étudié l'action des sels ne contenant ni NO^2, ni NH^4, l'influence modératrice de l'ammoniaque (1) et

(1) C'est grâce à l'addition d'une forte quantité d'NH^3 que les marchands de produits chimiques peuvent vendre de l'azotite d'ammoniaque.

accélératrice d'un acide. Blanchard (*Zeit. phys. Ch.*, t. 41, p. 681; 26.9.1902) trouve que les seuls corps augmentant la vitesse de décomposition sont les ions hydrogène et l'acide azoteux libre. Veley (*Chem. Soc.*, t. 83, p. 736; 7.1903) trouve pour expression de la vitesse V en fonction de la température $\log \frac{A}{A-v} = \alpha t$.

Expériences. — On a tout d'abord préparé une série de dissolutions d'azotite de soude de concentration déterminée dans l'eau distillée et bouillie et les solutions correspondantes de chlorhydrate d'ammoniaque. Les sels employés sont les sels purs du commerce, purifiés à nouveau par cristallisation troublée et séchés dans le vide.

Pour obtenir une température constante et recueillir aisément le gaz produit j'ai employé simplement l'appareil de Meyer pour les densités de vapeur. Le tube de Meyer contenant la solution étudiée est maintenu dans la vapeur de différents liquides appropriés, il est fermé par un bouchon de caoutchouc traversé par un bon thermomètre gradué en dixièmes de degré. A l'extérieur du tube est attaché un thermomètre plongeant dans la vapeur. Le tube de dégagement se rend sur une petite cuve à eau où l'azote est recueilli et mesuré à la façon de l'air dans les déterminations de densités de vapeur.

Des volumes égaux des deux solutions sont mesurés et chauffés séparément à une température légèrement supérieure à celle de l'enceinte pour compenser le refroidissement pendant la manipulation suivante. On les mélange alors en agitant fortement et on verse le tout dans le tube de Meyer que l'on bouche; tout cela le plus rapidement possible. J'ai toujours observé que la réaction n'atteint pas immédiatement sa vitesse de régime et qu'il y a une sorte d'inertie au départ. Peut-être cela est-il du à ce que l'état d'équilibre entre les 4 sels NO^2Na, NO^2NH^4, NH^4Cl, NaCl ne s'établit pas instantanément. Quoiqu'il en soit, il en résulte qu'on ne peut pas prendre comme résultat le volume d'azote dégagé au début de l'expérience. Pour rendre les mesures comparables on laisse perdre un volume d'azote, grossièrement mesuré et toujours égal au 1/100 de l'azote total facile à calculer, que peut dégager la solution mise en œuvre.

Ce retard obligatoire a d'ailleurs l'avantage de permettre à l'équilibre complet de température entre le liquide et la vapeur de l'enceinte de s'établir. Un peu avant de commencer la mesure véritable on note la température du thermomètre intérieur. Le 1er cen-

tième d'azote étant dégagé et la vitesse de régime étant établie, on change l'éprouvette graduée où le gaz est recueilli et on note l'instant où la première bulle pénètre dans l'éprouvette. On recueille ainsi un volume d'azote sensiblement égal au précédent puis on retire l'éprouvette et on note l'instant où la première bulle se dégage dans la cuve. On observe de nouveau la température.

Le gaz recueilli est mesuré humide et le volume corrigé ensuite les résultats sont exprimés en azote sec à 0° et 76 cm.

Voici à titre d'exemple les résultats d'une expérience.

100 cc. du mélange des deux sels contenant 50 gr. NO^2Na par litre.
Température initiale 56°,7; finale 56°,8.
Temps 7'33".
Azote recueilli humide à 17°,5 et H = 757 : 17cc,50.
Azote sec à 0°,760 : 16cc,02.
Vitesse par litre par minute 21cc,25.

Une autre expérience sur la même solution a donné V = 21cc,40.

Précision des mesures. — J'ai toujours effectué 2 ou 3 mesures pour chaque température et chaque concentration. Pour les concentrations d'au moins 12gr,5 d'NO^2Na par litre et des températures $< 80°$ les résultats sont concordants à 1/100 près. Pour les solutions plus étendues les différences atteignent 2 0/0 à 80° et à 100° on ne peut avoir un résultat exact à plus de 1/10. La vitesse à mesurer varie d'ailleurs si vite avec la concentration et la température que cette approximation suffit à indiquer l'allure du phénomène.

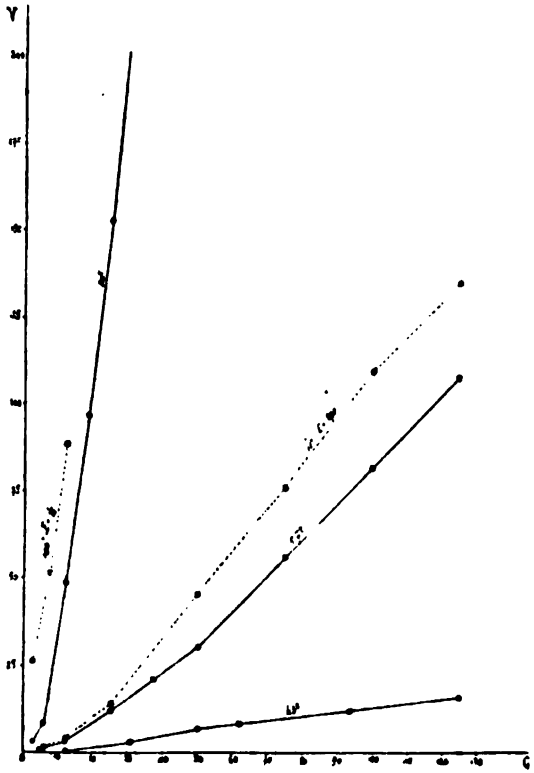
Le fait que la réaction s'effectue avec dégagement de chaleur n'a pas eu d'inconvénient. Pour des vitesses atteignant 300 cc. de gaz par minute et par litre de mélange la différence entre les deux thermomètres intérieurs et extérieurs était de l'ordre de 1/10 de degré. Pour les vitesses encore plus considérables où la réaction pourrait tendre à s'accélérer d'elle-même toute exactitude est impossible par suite de la rapidité du phénomène.

Les températures utilisées dans l'appareil de Meyer ont été de 43° (P. E. CH^3I), 57° (acétone), 80° (benzène) et 100°.

Une autre série d'expériences a été faite dans une cave à la température moyenne de 11°; la température ayant varié de moins 0°,4 en douze jours. Pour cela le mélange était simplement introduit sur le mercure dans des éprouvettes graduées. Une expérience qualitative faite dans la glace fondante a montré en outre que le dégagement gazeux avait encore lieu à 0°.

Résultats. — Les résultats sont consignés dans un tableau à

double entrée, T, désignant la température centigrade, C, la concentration du mélange en azotite de soude par litre. Les nombres



du tableau indiquent en centimètres cubes d'azote sec à 0° et 76 cm. le volume dégagé en une minute par une molécule = 69 gr. d'NO^2Na réagissant sur une molécule AmCl.

T. C.	3,125	5	6,25	7,81	12,5	18,75	25	31,25	37,5	50	62,5	75	93,75	100	125
11°.....	»	»	0,0022	»	0,006	»	0,027	»	»	0,09	»	0,152	»	0,22	0,27
43°.....	»	»	»	»	0,19	»	»	2,82	»	6,32	8	»	12,1	»	15,9
57°.....	»	0,41	»	»	3,3	»	11.6	»	21	30	»	56	»	81,4	108
80°.....	3,31	»	8,28	»	48,6	96,4	153	»	»	393	»	»	»	»	»
100°.....	256	»	»	512	883	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»

Représentons ces résultats par un réseau d'isothermes. Les variations de vitesse sont trop rapides pour permettre l'emploi d'une

même échelle. Les isothermes 43°, 57° et 80° sont à la même échelle. Pour celle de 100° $E=\frac{1}{10}$ et pour 11° $E=\frac{500}{1}$. Nous constatons qu'une molécule se décompose d'autant plus vite que la concentration, c'est-à-dire la pression osmotique est plus grande. Pour des concentrations plus grandes que 50 gr. par litre environ, les courbes sont des droites aux erreurs d'expériences près. Pour des concentrations plus faibles la courbe tourne sa concavité vers le haut. Pour des concentrations croissantes $\frac{dV}{dc}$ croît donc d'abord rapidement puis plus lentement vers une limite fixe atteinte aux environs de 50 gr. par litre. Ce résultat s'interprète facilement en admettant qu'une proportion de plus en plus grande de la molécule dissoute prend part à la réaction à mesure que la dilution diminue. Nous arrivons ainsi directement à la conclusion suivante déjà établie par d'autres considérations: la décomposition de l'azotite d'ammoniaque porte seulement sur la molécule intacte et non sur la partie dissociée en ions.

Conclusions. — Il résulte de ces expériences que :

1° La réaction de l'azotite de soude sur le chlorhydrate d'ammoniaque a lieu pour toute concentration et pour toute température depuis 0°. Le point de réaction est au-dessous de 0°.

2° La vitesse de réaction croît très rapidement avec la température.

3° La vitesse décroît en même temps que la concentration et proportionnellement jusqu'à 50 gr. par litre. Pour les solutions plus étendues cette vitesse décroît en plus du fait qu'une portion de plus en plus grande du sel est dissociée et échappe ainsi à la réaction.

(Travail fait à l'École Polytechnique.)

N° 123. — Transformation des acides monobasiques saturés dans les alcools primaires correspondants; par MM. L. BOUVEAULT et G. BLANC.

La distillation du bois et la fermentation du glucose nous fournissent en abondance et à l'état de pureté les alcools méthylique, éthylique, propylique et isobutylique. On sait que l'alcool amylique est un mélange de deux isomères très difficile à séparer l'un de l'autre; il est peu prudent de l'employer comme matière première dans une recherche un peu précise. Certaines essences assez chères contiennent à l'état d'éthers-sels les alcools hexylique et

caprylique normaux ; enfin le blanc de baleine et les cires nous fournissent quelques alcools à poids moléculaires très élevés.

Pour l'obtention de tous les autres alcools primaires, il nous faut recourir aux méthodes synthétiques. Nous en avons quatre à notre disposition : deux déjà anciennes, dues à Würtz et à Friedel, emploient comme matière première l'acide correspondant à l'alcool cherché ; les deux autres, toutes récentes, se servent d'un alcool homologue inférieur.

La première méthode consiste à réduire, au moyen d'amalgame de sodium ou de zinc et d'acide acétique, une aldéhyde qu'il faut au préalable se procurer en appliquant la méthode de Piria (calcination d'un mélange de sels de calcium de l'acide formique et de l'acide correspondant). La méthode de Piria donne avec un faible rendement des aldéhydes très impures; quant à la réduction des aldéhydes, elle ne donne des rendements avantageux que pour les termes à poids moléculaire élevé. On ne peut d'ailleurs jamais éviter la réaction secondaire :

$$2\,R\text{-}CHO + H^2 = R\text{-}CH(OH)\text{-}CH(OH)\text{-}R.$$

On voit donc que cette méthode est des plus laborieuses et qu'elle ne peut guère permettre que l'obtention de petits échantillons. C'est grâce à elle que M. Krafft a pu préparer les alcools correspondant aux acides laurique, myristique, palmitique et stéarique.

La réduction des chlorures ou anhydrides d'acides, au moyen de l'amalgame de sodium ou du couple zinc-cuivre, constitue la seconde méthode. Le rendement est mauvais parce qu'on obtient à côté de l'alcool $R\text{-}CH^2OH$, l'acide $R\text{-}CO^2H$, l'aldéhyde $R\text{-}CHO$ et surtout l'éther-sel $R\text{-}CH^2\text{-}O\text{-}CO\text{-}R$.

M. Guerbet a trouvé récemment (*C. R.*, t. **128**, p. 511 ; *Bull. Soc. chim.*, t. **21**, p. 487, et t. **25**, p. 300 ; *C. R.*, t. **133**, p. 1220, et **134**, p. 467 ; *Bull. Soc. chim.*, t. **27**, p. 578, 581, 1034 et 1036) qu'on obtient de nouveaux alcools en chauffant en tube scellé à haute température un alcool avec son alcoolate de sodium ou avec celui d'un autre alcool.

$$R\text{-}CH^2\text{-}ONa + R'\text{-}CH^2\text{-}CH^2OH = NaOH + \begin{array}{c} R\text{-}CH^2\text{-}CH\text{-}CH^2OH \\ | \\ R' \end{array}.$$

Cette méthode très intéressante ne se prête pas à la préparation de tous les alcools; de plus, son application peut conduire à l'obtention d'un mélange d'alcools difficile à séparer de ses composants.

Le dernier procédé de préparation des alcools primaires est dû à MM. V. Grignard et L. Tissier. Il consiste à condenser le trioxyméthylène pur et sec avec les dérivés organo-magnésiens :

$$R\text{-}Mg\text{-}Cl + CH^2O = R\text{-}CH^2\text{-}O\text{-}Mg\text{-}Cl,$$

$$R\text{-}CH^2\text{-}O\text{-}MgCl + H^2O = Mg\begin{matrix}OH\\Cl\end{matrix} + R\text{-}CH^2OH.$$

On peut ainsi, par l'intermédiaire d'un éther halogéné, remonter d'un alcool à son homologue primaire supérieur. Il est nécessaire que l'éther halogéné fournisse avec le magnésium un dérivé organo-magnésien, ce qui, d'après M. Grignard, n'a pas lieu dans le cas des éthers d'alcools tertiaires. La méthode ne conduira donc qu'aux alcools de formule générale $R\text{-}CH^2\text{-}CH^2OH$ et $\begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!>\!CH\text{-}CH^2OH$. Elle n'a reçu jusqu'ici qu'un très petit nombre d'applications, parce qu'elle n'est connue que depuis très peu de temps (*C. R.*, t. **134**, p. 107) ; mais, comme elle est très générale et donne des rendements convenables, elle est appelée à rendre de grands services.

Les acides étant des matières premières en général abordables, nous avons cherché pour les transformer en alcools, un moyen plus avantageux que ceux indiqués par Würtz et Friedel. Nous nous sommes pour cela adressés à leurs éthers-sels. Nous avons été frappés de l'énergie avec laquelle ces composés, qui passent pour dépourvus d'affinités, réagissent sur les dérivés organo-magnésiens : enfin, nous nous sommes souvenus que les lactones de la série gluconique, qui sont des sortes d'éthers-sels, peuvent être réduites à l'état d'alcools polyatomiques (L. Kiliani, *D. ch. G.*, t. **20**, p. 2714 ; E. Fischer, *ibid.*, t. **22**, p. 2204).

Comme on sait que les acides ni leurs sels n'ont jamais pu être réduits à l'état d'alcools, il fallait éviter que le processus de réduction fût accompagné de saponification. Nous sommes arrivés à la solution du problème en employant le sodium en diverses conditions.

Nous dissolvons l'éther méthylique ou éthylique d'un acide un peu élevé dans la série dans l'éther ordinaire exempt d'alcool ; cette solution surnageant une couche d'eau est additionnée de petits morceaux de sodium. La réaction, qui est très vive, doit être faite dans un ballon surmonté d'un bon réfrigérant ascendant. On introduit le sodium par un gros tube qui traverse le bouchon et qui reste bouché dans l'intervalle des additions.

Dans ces conditions la soude formée se dissout dans l'eau et ne produit presque aucune saponification; l'hydrogène naissant réduit l'éther-sel suivant l'équation.

$$R\text{-}CO^2C^2H^5 + 2H^2 = R\text{-}CH^2OH + C^2H^6O.$$

On met le nouvel alcool en évidence en décantant la couche éthérée, chassant l'oxyde d'éthyle par distillation au bain-marie et traitant le résidu par la potasse alcoolique. On distille l'alcool au bain de sel; en ajoutant de l'eau au résidu le nouvel alcool se sépare.

Nous avons appliqué ce procédé à la préparation de l'acool caprylique primaire normal (octanol 1). En employant environ deux fois la quantité de sodium indiquée par la théorie, nous avons transformé en alcool environ 30 0/0 de l'éther mis en œuvre; le reste est retrouvé à l'état de sel de potassium, sauf une faible partie transformée en le glycol R-CH(OH)-CH(OH)-R.

L'introduction du sodium dure très longtemps et exige de l'opérateur une surveillance continuelle, ce qui est un gros inconvénient. L'opération devient rapide et très aisée à conduire si l'on opère l'hydrogénation au moyen de sodium et d'un alcool bien desséché, éthylique ou amylique suivant le cas. La réaction est alors représentée par l'équation :

$$R\text{-}CO^2C^2H^5 + Na^4 + 2C^2H^6O = R\text{-}CH^2O\text{-}Na + 3C^2H^5ONa.$$

On dissout une molécule de l'éther à réduire dans trois à quatre fois son poids d'alcool absolu et l'on fait tomber cette solution par petites portions, à l'aide d'un tube à brome, dans un ballon relié à un puissant réfrigérant ascendant et contenant 6 atomes de sodium en gros morceaux. La réaction est très vive, ce qui est une condition favorable, le sodium fond rapidement. La vitesse d'introduction de la solution n'est limitée que par la puissance de condensation du réfrigérant. Une fois l'introduction terminée et la réaction calmée, on maintient l'ébullition, en chauffant le ballon pendant six heures au bain de chlorure de calcium, jusqu'à dissolution complète du sodium. Si, au bout de ce temps, il reste encore du sodium, on en achève la dissolution en ajoutant un peu d'alcool absolu, puis, sans laisser refroidir, de l'eau, de manière à transformer les alcoolates en soude alcoolique, qui saponifie l'éther non hydrogéné. On ajoute assez d'eau pour fluidifier complètement le contenu du ballon, qu'on traite ensuite par un courant de vapeur d'eau. L'alcool ordinaire passe le premier, puis un mélange d'eau et de nouvel alcool. L'alcool ordinaire soigneusement

rectifié à la colonne laisse un résidu qu'on joint à la portion aqueuse de la distillation. Le tout est épuisé à l'éther; il n'y a plus qu'à chasser l'éther au bain-marie et rectifier le résidu pour obtenir le nouvel alcool à l'état de pureté.

Le premier éther-sel que nous ayions soumis à ce traitement est l'octanoate de méthyle (caprylate de méthyle). Un peu plus de la moitié de l'acide caprylique a été transformé en alcool, presque tout le reste a été retrouvé à l'état de sel dans la liqueur alcaline; 5 0/0 seulement sont transformés dans le glycol bisecondaire C^7H^{15}-CH(OH)-CH(OH)-C^7H^{15} qui distille aux environs de 200° sous 10 mm. et cristallise par refroidissement. Ce produit doit être un mélange de deux stéréoisomères, car la petite quantité que nous en avons eue entre les mains n'a pas fourni de cristaux définis, ni de point de fusion net.

Ce procédé d'hydrogénation est général et s'applique à tous les acides saturés de la série grasse, à l'exception de l'acide formique; nous avons à dessein fait porter nos essais sur des acides appartenant aux trois types différents $R\text{-}CH^2\text{-}CO^2H$, $\begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!>\!CH\text{-}CO^2H$ et $\begin{matrix}R\\R'\\R''\end{matrix}\!>\!C\text{-}CO^2H$. Tout au plus devient-il nécessaire de modifier le procédé d'extraction du nouvel alcool, quand son poids moléculaire devient très élevé. Ces détails seront indiqués dans le mémoire suivant.

Les amides ont beaucoup de rapports avec les éthers-sels; l'ammoniaque est pour eux ce que sont les alcools pour les éthers. On pouvait donc s'attendre à ce que la même méthode de réduction les transformât en alcools primaires, suivant l'équation :

$$R\text{-}CO\text{-}NH^2 + Na^4 + 3C^2H^6O = R\text{-}CH^2ONa + 3C^2H^5ONa + NH^3.$$

C'est ce que nous avons en effet constaté (*C. R.*, t. **138**, p. 148); la réduction des amides s'opère dans les mêmes conditions que celle des éthers, mais les rendements sont généralement moins bons par suite de la formation d'une certaine quantité de l'amine $R\text{-}CH^2\text{-}NH^2$ (Guerbet, *Bull. Soc. chim.* (3), t. **21**, p. 778). De plus la préparation des amides étant beaucoup plus difficile que celle des éthers, il est évident que ce mode de préparation des alcools ne sera avantageux que dans quelques cas particuliers.

La transformation d'amides en alcools n'est pas chose nouvelle. Dès 1874, Guareschi a réduit la benzamide en alcool benzylique

par l'amalgame de sodium en solution chlorhydrique (*D. ch. G.*, t. **7**, p. 1462).

En 1884, M. J. Essner obtient de petites quantités d'éthanol en traitant l'acétamide par l'amalgame de sodium en solution aqueuse (*Bull. Soc. chim.* (2), t. **42**, p. 98).

La réaction de Guareschi fut généralisée par un élève de E. Fischer, A. Hutchinson, à qui l'observation d'Essner semble avoir échappé (*Chem. Soc.*, 1890, t. **1**, p. 957; *D. ch. G.*, t. **24**, p. 173). Il fit voir que seuls se réduisaient dans ces conditions les amides aromatiques dont le groupe CO-NH^2 est lié directement au noyau, les autres amides aromatiques et les amides des acides gras étant sans action. Le fait est d'autant plus curieux que, comme nous le verrons plus loin, les éthers des acides à amides réductibles sont précisément les seuls qui ne puissent être réduits par notre méthode.

Plus tard, en 1897, M. Wallach (*Lieb. Ann.*, t. **300**, p. 309) transforma au moyen du sodium et de l'alcool la fencholénamide en l'alcool correspondant; il remarqua que dans les mêmes conditions la benzamide fournissait à l'état de traces de l'alcool benzylique.

Au moment où nous constations que, d'une manière générale, les amides des acides gras peuvent par hydrogénation être transformés en alcools (*C. R.*, t. **138**, p. 148), un élève de M. Lieben, M. R. Scheuble arrivait a la même constatation au sujet de l'amide sébacique et obtenait le 1.10 décanediol (*Mon. f. Ch.*, t. **24**, p. 618); il employait comme réducteur le sodium et l'alcool amylique. Informés par lui qu'il avait entrepris, en collaboration avec M. E. Loebb, un travail important pour généraliser cette réaction, nous avons décidé d'arrêter nos recherches dans cette direction.

Il est donc maintenant établi que les acides gras peuvent être transformés en alcools primaires correspondants, en réduisant au moyen du sodium et de l'alcool absolu leurs éthers-sels ou leurs amides, l'emploi des premiers étant beaucoup plus avantageux. Or, il suffit de chauffer les alcools en vase clos à 100-110° avec de l'acide chlorhydrique fumant pour obtenir leurs éthers chlorhydriques, et ces derniers, traités par le magnésium et l'éther, fournissent des dérivés organo-magnésiens que l'eau décompose en donnant des hydrocarbures saturés. On pourra donc, par un cycle de réactions se faisant toutes à basse température et donnant des rendements quasi quantitatifs, passer d'un acide gras à son hydrocarbure fondamental. Nous avons déjà à plusieurs reprises réalisé cette transformation, si importante au point de vue théorique, qu'on

n'avait produite jusqu'ici que par la méthode si précieuse, mais bien pénible, due à M. M. Berthelot.

N° 124. — Préparation d'alcools primaires au moyen des acides correspondants ;

par MM. L. BOUVEAULT et G. BLANC.

Nous avons appliqué à un certain nombre d'acides le procédé d'hydrogénation décrit dans le mémoire précédent, afin de nous rendre compte s'il s'appliquait dans toute la série. Nous avons constaté que l'acide formique seul, parmi les acides aliphatiques, fait exception.

Nous avons opéré sur le formiate d'amyle que nous avons traité par le sodium et l'alcool amylique, afin d'éviter la séparation difficile des alcools méthylique et éthylique. Après avoir dissous dans l'alcool amylique en ébullition une quantité de sodium double de celle qui serait théoriquement nécessaire pour faire passer tout le formiate d'amyle à l'état des deux alcools méthylique et amylique, nous avons traité la masse par l'eau, distillé dans un courant de vapeur et soigneusement rectifié à part la couche aqueuse et la couche d'alcool amylique ; nous n'avons trouvé ni dans l'une ni dans l'autre la moindre trace d'alcool méthylique. En revanche, tout l'acide formique se trouve à l'état de sel de sodium dans la liqueur alcaline.

Le procédé d'hydrogénation qui échoue avec l'acide formique permet d'arriver au but avec l'acide acétique, mais les rendements en alcool éthylique sont mauvais. La réduction de l'acétate d'amyle par l'alcool amylique et le sodium donne naissance à une petite quantité d'alcool que nous avons séparé en opérant comme nous venons de l'indiquer à propos du formiate d'amyle et que nous avons transformé en iodure d'éthyle.

La réduction du butyrate de méthyle a été effectuée par le sodium et l'alcool ordinaire. L'alcool butylique est entraîné par la vapeur d'eau aussi rapidement que l'éthanol ; on continue la distillation tant que le distillat fournit deux couches par addition de carbonate de potassium solide. On traite ensuite par un excès de ce sel tout le liquide distillé ; on décante la couche supérieure, mélange des deux alcools et on l'abandonne avec une nouvelle quantité de carbonate, puis on rectifie à la colonne le liquide ainsi desséché.

100 gr. de butyrate de méthyle ont fourni 30 gr. de butanol ; 25 gr. d'acide ont été extraits de la liqueur aqueuse sodique.

L'alcool ordinaire entraîne avec lui une notable quantité de butanol qui lui communique son odeur et qu'on ne peut séparer que par des fractionnements rigoureux.

Ce butanol bout, comme l'indiquent les auteurs, à 116°; nous avons préparé sa *phényluréthane* en le combinant au carbanile. Cette combinaison forme de magnifiques aiguilles incolores, fondant à 57°, très solubles dans les dissolvants organiques, sauf l'éther de pétrole. Elle est identique au produit récemment préparé par M. Blaise (*Bull. Soc. chim.*, t. **29**, p. **329**).

Le caprylate de méthyle, préparé au moyen d'un acide caprylique normal pur extrait du beurre de coco, nous a fourni l'alcool caprylique primaire normal ou octanol 1 ; c'est le premier alcool que nous ayons ainsi préparé; nous avons tenu à caractériser complètement sa fonction alcoolique, d'autant plus qu'il avait été jusqu'ici uniquement extrait de l'essence d'Heracleum spondylium où il se trouve à l'état d'éthers (T. Zincke, *Arch. de Pharm.*, t. **152**, p. 1; *Zeit. phys. Ch.*, t. **5**, p. 55; *Bull. Soc. chim.*, t. **12**, p. 144). Il a été étudié également par Mösslinger (*D. ch. G.*, t. **9**, p. 999).

Notre octanol bout à 96° sous 17 mm. Son analyse montre qu'il contient encore une trace d'humidité. Trouvé : C, 73.25; H, 13.94 — théorie pour $C^8H^{18}O$: C, 73.85 ; H, 13.84.

Son *acétate* constitue un liquide incolore d'une agréable odeur de fruits; il bout à 98° sous 15 mm.; $d_0^4 = 0{,}885$. Zincke a trouvé pour l'acétate de l'alcool naturel ; $d_0^4 = 0.8847$, Trouvé : C, 69.7 ; H, 11.7 — calculé pour $C^{10}H^{20}O^2$: C, 69.8 ; H, 11.6.

Sa *phényluréthane*, obtenue au sein de l'éther de pétrole, forme après recristallisation dans l'alcool méthylique, de magnifiques cristaux fondant à 74°. Trouvé : C, 72.6 ; H, 9.3 — calculé pour $C^{15}H^{23}NO^2$: C, 72.3 ; H, 9.2.

Ayant eu besoin de chlorure d'octyle pour des recherches d'un autre ordre, nous l'avons préparé en chauffant en vase clos à 100-110° l'alcool octylique avec de l'acide chlorhydrique fumant. La transformation n'est que partielle, mais l'éther peut être séparé de l'alcool restant par la distillation fractionnée dans le vide. Le *chlorure d'octyle* constitue un liquide incolore, d'odeur particulière, bouillant à 78° sous 15 mm.; $d_0^4 = 0.892$. Trouvé : Cl, 24.1 — calculé pour $C^8H^{17}Cl$: Cl, 23.9.

L'*oxyde de méthyle et d'octyle*, déjà obtenu par Dobriner (*Ann. Ch. Ph.*, t. **243**, p. 4) en partant de l'alcool naturel, a été préparé en traitant l'octylate de sodium par l'iodure de méthyle. On purifie cet éther-oxyde par distillation sur le sodium, d'abord sous pres-

sion réduite, puis à la pression ordinaire. Il bout à 75° sous 20 mm.; $d_0^{15} = 0.802$ (Dobriner $d_0^{15} = 0.8014$). Trouvé : C, 74.61; H, 13.95 — théorie pour $C^9H^{20}O$: C, 75.00 ; H, 13.89.

L'acide pélargonique ou nonanoïque normal provenant de l'oxydation de l'acétone de l'essence de rue a été transformé en éther éthylique et réduit. On a obtenu sans difficulté l'alcool nonylique primaire normal (nonanol 1) présentant les propriétés qui lui ont été trouvées par Krafft. Nous l'avons caractérisé en faisant sa phényluréthane qui constitue une poudre cristalline blanche fondant à 59°. Trouvé : C, 73.02; H, 9.3 — calculé pour $C^{16}H^{25}NO^2$: C, 73.0; H, 9.5.

La réduction du caprate (décanoate) de méthyle se fait sans difficulté avec un rendement de 70 0/0 ; tout l'éther non réduit est d'ailleurs retrouvé à l'état de sel de sodium. L'hydrogénation de cet acide, comme celle de ses homologues supérieurs, ne fournit plus trace de produits de polymérisation. Le décanol 1, le dodécanol 1 obtenu avec le laurate d'éthyle, le tétradécanol 1 provenant du myristate de méthyle présentent exactement les propriétés indiquées par M. Krafft (*D. ch. G.*, t. 16, p. 1717, 1719 et 1720). Ils s'obtiennent avec de bons rendements, mais leur séparation des savons auxquels ils sont mélangés est des plus délicates. Quand on a chassé l'alcool éthylique par le courant de vapeur d'eau, il se forme à la surface de la solution alcaline une huile qui, par refroidissement, se concrète en une croûte solide, aisée à séparer de la lessive. Elle est formée du mélange de l'alcool et de savon de soude, complètement insoluble dans la soude concentrée. On ne peut séparer complètement l'alcool du savon que par distillation dans un courant de vapeur d'eau surchauffée. Si l'on n'est pas installé pour opérer ce traitement physique, on peut extraire la plus grande partie de l'alcool en épuisant à l'éther, dans un appareil Soxhlet, la croûte concassée en petits morceaux. Dans ces conditions le savon ne se dissout dans l'éther qu'en quantité insignifiante ; il suffit alors de chasser l'éther au bain-marie et de rectifier le résidu dans le vide. Si l'on cherche à traiter ce mélange de savon et d'alcool par de l'éther mêlé à l'eau, on constate que le savon est peu soluble dans l'eau et que ses solutions donnent avec l'éther des émulsions d'une désespérante stabilité.

Tous les acides dont nous avons jusqu'ici décrit la transformation en alcools sont des dérivés monosubstitués de l'acide acétique représentables par la formule générale $R\text{-}CH^2\text{-}CO^2H$. La réduction se fait aisément quand R et un radical de la série grasse ; qu'arrivera-t-il s'il appartient à la série aromatique ? Nous avons

soumis à l'hydrogénation le phénylacétate d'éthyle et nous avons constaté qu'il se comportait de la même manière que ses homologues de la série grasse. Il se fait en abondance de l'alcool phényléthylique que nous avons aisément pu caractériser par ses constantes physiques et par son odeur bien connue d'eau de roses.

N° 125. — Sur les éthers isonitrosoacétiques; par MM. L. BOUVEAULT et A. WAHL.

L'action de l'acide nitreux sur l'éther acétylacétique a déjà fait l'objet d'un nombre considérable de travaux. Tous les auteurs qui se sont occupés de cette question ont toujours obtenu l'éther isonitrosoacétylacétique quelles qu'aient été les conditions d'expérience. Que l'acide nitreux soit produit à l'état naissant par le nitrite de sodium et un acide, qu'il soit employé à l'état de courant gazeux ou enfin qu'il soit produit en milieu alcalin par le nitrite d'amyle et l'alcoolate de sodium, le résultat est toujours le même.

Tout récemment MM. Bouveault et Locquin (*C. R.*, t. **135**, p. 180) s'occupant de la nitrosation des éthers acétylacétiques substitués, ont été conduits à employer comme générateur d'acide nitreux, le sulfate acide de nitrosyle en milieu sulfurique. Dans ces conditions la nitrosation s'effectue avec élimination d'acide acétique par suite de la rupture de la molécule de l'éther acétylacétique et on obtient une oxime d'éther α-cétonique.

$$CH^3\text{-}CO\text{-}\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{CH}}\text{-}COOC^2H^5 + NO^2H = CH^3\text{-}COOH + R\text{-}\underset{\displaystyle NOH}{\underset{||}{CH}}\text{-}COOC^2H^5 .$$

Cette réaction appliquée à un grand nombre de dérivés s'est montrée tout à fait générale.

Il est à remarquer que la formation d'un dérivé isonitrosé à partir d'un éther acétylacétique substitué n'est possible que par suite de la rupture de la molécule; il n'en est pas ainsi pour l'éther acétylacétique lui-même.

On pouvait donc se demander quelle sera l'action du sulfate acide de nitrosyle sur l'éther acétylacétique; y aura-t-il nitrosation normale ou y aura-t-il en même temps scission de la molécule?

Rien ne permettait de se prononcer *a priori*.

Action du sulfate acide de nitrosyle sur l'éther acétylacétique.

Si l'on ajoute des cristaux des chambres de plomb à de l'éther acétylacétique il se déclare une réaction extrêmement vive qu'on

arrive à modérer en diluant les produits en même temps qu'on les refroidit fortement. Voici les proportions que nous ont fourni les résultats les plus satisfaisants.

On dissout 50 gr. d'acétylacétate d'éthyle dans 125 à 150 gr. d'acide sulfurique concentré en évitant que la température ne dépasse 20-25° puis dans ce mélange refroidi vers — 10, on laisse tomber goutte à goutte une solution de 50 gr. de cristaux des chambres de plomb dans 75 gr. d'acide sulfurique concentré. On règle la vitesse d'arrivée du liquide de manière à ce que la température ne dépasse pas 0° et on agite constamment. Quand la réaction est terminée on verse sur 300-400 gr. de glace; rien ne se précipite. Le liquide sulfurique est agité un grand nombre de fois à l'éther (5 ou 6 fois), la solution éthérée est lavée plusieurs fois à l'eau, au carbonate de sodium étendu et froid, de nouveau à l'eau et finalement elle est concentrée par distillation au bain-marie.

Le liquide peu coloré restant est ensuite distillé dans le vide.

Il passe un liquide incolore bouillant sans décomposition à 110-115° sous 15 mm. et qui ne tarde pas à se prendre en masse cristalline. Le produit purifié par cristallisation dans un mélange d'éther anhydre et d'éther de pétrole se présente sous forme de longues aiguilles blanches f. à 35°.

Analyses. — (I) $0^{gr},2578$ de subst. ont donné $0^{gr},1434$ de H^2O et $0^{gr},3857$ de CO^2; (II) $0^{gr},2159$ de subst. ont dégagé 23 cc. d'azote mesuré à 17° sous 754 mm. — d'où en centièmes, trouvé : C, 40.81 ; H, 6.18; N, 12.16 — calculé pour $C^4H^7.NO^3$: C, 41.02; H, 5.98; N, 11.97.

La composition du produit ainsi obtenu répond à celle du *nitrosoacétate d'éthyle.*

Pour qu'il se soit formé du nitrosoacétate d'éthyle dans cette réaction, il est nécessaire qu'en même temps il y ait eu élimination d'acide acétique :

$$CH^3\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}COOC^2H^5 + NO^2H = CH^3\text{-}CO^2H + \begin{matrix} CH\text{-}COOC^2H^5 \\ \| \\ NOH \end{matrix}.$$

Il est facile de démontrer qu'il en est bien ainsi.

La liqueur alcaline provenant du lavage du carbonate de soude de la solution éthérée du produit de la réaction est évaporée à sec. Le résidu salin est extrait à l'alcool absolu bouillant lequel laisse déposer un sel cristallisé très hygroscopique présentant les caractères de l'acétate de sodium.

Ce sel transformé en sel d'argent présente à l'analyse la composition de l'acétate d'argent (trouvé : Ag, 64.20; calculé, 64.65).

La détermination du poids moléculaire du nitrosoacétate d'éthyle nous a donné les résultats suivants :

Au sein de l'acide acétique $0^{gr},6254$ de subst. dans $44^{gr},08$ d'acide acétique ont donné un abaissement de $0°,45$ d'où $M = 122$ la théorie exige $M = 117$. Au contraire, au sein du benzène le poids moléculaire est double, $0^{gr},8192$ de subst. dans $30^{gr}85$ de benzène ont donné un abaissement de $0°,55$ d'où $M = 241$. Le nitrosoacétate d'éthyle se trouve déjà décrit dans la littérature chimique par C. Cramer (*D. ch. G.*, t. **25**, p. 715). Il l'a obtenu en faisant réagir l'iodure d'éthyle sur le sel d'argent de l'acide nitrosoacétique : oxime de l'acide glyoxylique.

Il constitue d'après cet auteur une huile colorée, ne cristallisant pas et ne distillant pas; ce sont là évidemment les propriétés d'un corps impur.

Pour déterminer la constitution de notre nitrosoacétate d'éthyle nous l'avons transformé en acide nitrosoacétique. Pour cela, on laisse en contact pendant deux jours, l'éther nitrosoacétique avec 2 molécules de potasse étendue; on acidifie ensuite, extrait à l'éther, lave et concentre dans le vide. On obtient ainsi des cristaux qui purifiés par une recristallisation dans l'éther et l'étner de pétrole forment de beaux prismes fondant en se décomposant à 143-144°. Le point de fusion indiqué par les ouvrages étant 137-138°, nous avons fait l'analyse de ces cristaux.

Analyse. — $0^{gr},2076$ de subst. ont donné $0^{gr},0750$ de H^2O et $0^{gr},2060$ de CO^2 — d'où en centièmes : C, 27.08; H, 4.00 — théorie : C, 26.97; H, 3.40.

C'est donc bien de l'acide *nitrosoacétique* et il s'en suit que le composé fondant à 35° est bien le *nitrosoacétate d'éthyle*.

Le nitrosoacétate d'éthyle se forme dans les conditions que nous avons indiquées avec un rendement de 75 0/0 de la théorie; si au lieu de verser le produit de la réaction sur la glace immédiatement on attend quelques heures, le rendement est considérablement diminué, de même le produit étant versé sur la glace, il est nécessaire de procéder de suite à l'agitation à l'éther, sans quoi une partie de l'éther nitrosé est saponifié et se trouve perdu.

L'isonitrosoacétate d'éthyle est très soluble dans tous les dissolvants organiques, il est également très soluble dans l'eau; les cristaux abandonnés à l'air se liquéfient.

Il jouit de propriétés acides très marquées, il se dissout dans les alcalis aqueux en donnant des solutions jaunes.

Sel de sodium. — Il réagit vivement sur le sodium au sein

d'éther anhydre en donnant un sel qui peut être recristallisé dans l'alcool aqueux. Pendant ce traitement il se produit une saponification partielle qui élève légèrement le pour cent en Na.

Analyses. — (I) 0gr,3576 de subst. ont donné 0gr,1953 de Na^2SO^4; (II) 0gr,3548 de subst. ont donné 0gr,1928 de Na^2SO^4 — d'où en centièmes, trouvé ; N, 17.69 et 17.60 — théorie : pour $C^6H^6NO^3Na$. N, 16.54.

L'éther nitrosoacétique dissous dans l'anhydride acétique s'y déshydrate, en donnant le *cyanoformiate d'éthyle*. C'est un liquide mobile à odeur forte, bouillant à 115-116° déjà obtenu par Weddige (*Journ. f. prakt. Ch.* (2), t. 10, p. 198) et par Nef (*Ann. chem.*, t. 287, p. 277).

Nitrosoacétate de méthyle. — Ce composé se prépare comme son homologue, mais son extrême solubilité dans l'eau diminue de beaucoup les rendements.

Le nitrosoacétate de méthyle bout vers 100° sous 15 mm. et apres recristallisation dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole forme de beaux prismes, f. à 55°.

Analyse. — 0gr,2002 de subst. ont dégagé 24 cc. d'azote à 17° sous 746 mm. — d'où en centièmes, trouvé : N, 13,56 — calculé pour $C^3H^5NO^2$: N, 13.59.

Nitrosoacétate d'isobutyle. — Ce composé s'obtient avec des rendements de 70 0/0 du poids de l'acétylacétate d'isobutyle employé.

C'est un liquide épais peu coloré distillant sans décomposition à 117-118° sous 10 mm. et ne cristallisant pas par refroidissement. Il est pour ainsi dire insoluble dans l'eau, soluble dans les alcalis aqueux en donnant une solution jaune. La densité est $D_0^4 = 1.082$.

Analyses. — (I) 0gr,2414 de subst. ont donné 0gr,1718 de H^2O et 0gr,4380 de CO^2; (II) 0gr,3034 de subst. ont dégagé 25cc,1 d'azote à 21° sous 763 mm. — d'où en centièmes, trouvé : C, 49.48 ; H, 7.90; N, 9.38 — théorie pour $C^6H^{11}NO^3$: C, 49.65; H, 7.58; N, 9.56.

Donc dans tous les cas, la nitrosation par les cristaux des chambres de plomb est accompagnée du départ d'acide acétique. On pourrait croire que la réaction première est une nitrosation normale donnant naissance à l'éther isonitrosoacétylacétique et que c'est la décomposition de ce dernier qui fournit l'éther nitrosoacétique.

$$CH^3\text{-}CO\text{-}C(=NOH)\text{-}COOC^2H^5 + H^2O = CH^3\text{-}COOH + CH(=NOH)\text{-}COOC^2H^5 .$$

Il ne semble pas que cette hypothèse soit exacte car l'éther isonitrosoacétylacétique dissous dans l'acide sulfurique concentré peut être régénéré partiellement de sa solution, sans qu'il se forme de nitrosoacétate.

N° 126. — Action de N^2O^3 et N^2O^4 sur les éthers nitrosoacétiques; par **MM. L. BOUVEAULT** et **A. WAHL.**

Nous avons montré dans un mémoire précédent (*Bull.*, t. **29**, p. 963), que le peroxyde d'azote réagissant sur les éthers isonitrosomaloniques fournit un mélange d'éthers mésoxalique et nitromalonique. Il constitue par conséquent dans ce cas un moyen relativement commode pour opérer la saponification du groupement $-\overset{|}{C}=NOH$, difficile à réaliser autrement.

Nous avons appliqué cette réaction aux éthers nitrosoacétiques dont la préparation a été indiquée précédemment, dans le but d'obtenir les éthers glyoxyliques correspondants. Le nitrosoacétate d'éthyle, au contact des vapeurs de N^2O^4 se liquéfie; la température du produit s'élève en même temps qu'il se dégage des gaz puis au bout de quelque temps il se dépose des cristaux en abondance. Ces cristaux essorés fondent en se décomposant à 61° et présentent toutes les propriétés de l'oximidonitroacétate d'éthyle obtenu par Iowitchitch (*D. ch. G.*, t. **28**, p. 1215; t. **35**, p. 152) en traitant l'éther acétylacétique dissous dans l'acide nitrique, par l'acide nitreux naissant. Les eaux-mères d'où se sont déposés les cristaux renferment du bisanhydronitroacétate d'éthyle provenant de la décomposition de l'oximidonitroacétate d'éthyle.

$$2\text{-}C\begin{cases}NOH\\COOC^2H^5\\NO^2\end{cases} = 2NO^2H + [C(NO)COOC^2H^5]^2.$$

Le peroxyde d'azote, ne nous ayant pas conduit au résultat cherché, nous avons alors employé l'acide nitreux.

En faisant passer un courant de N^2O^3 sur de l'isonitrosoacétate d'éthyle, le produit se liquéfie, prend une teinte foncée et s'échauffe. On commence par refroidir par de la glace puis quand une certaine quantité d'acide nitreux s'est dissoute on laisse la température s'élever en enlevant la glace. Il se produit peu à peu un dégagement de gaz accompagné d'une élévation de température très notable et de la décoloration du liquide. On sature à nouveau d'acide nitreux à froid et continue la même série d'opérations jusqu'à ce

que la réaction soit terminée. Si alors on distille dans le vide, il se produit une violente décomposition qui peut devenir dangereuse si l'on n'a soin de n'opérer que sur de petites quantités. Il passe quelques gouttes d'un liquide jaune mobile à odeur fortement aldéhydique et réduisant énergiquement le nitrate d'argent, puis la température s'élève et il distille du bisanhydronitroacétate d'éthyle.

Le composé réducteur existe tout formé dans le produit primitif avant la distillation, au contraire le bisanhydronitroacétate d'éthyle ne se forme qu'au moment de la décomposition violente, ainsi qu'il est facile de le démontrer. En effet, si l'on verse une portion du produit non distillé dans l'eau et qu'on agite à l'éther, on obtient une solution aqueuse fortement réductrice. La solution éthérée renferme du nitrooximidoacétate d'éthyle (qui sera désigné ultérieurement sous le nom de nitrol) qu'on peut enlever par lavage au carbonate de soude lequel est de ce fait fortement coloré en rouge brun. La liqueur éthérée lavée à l'eau ne laisse qu'un très faible résidu de bisanhydronitroacétate d'éthyle caractérisé par son amide f. à 258°, Mais la quantité de ce produit est de beaucoup inférieure à celle qu'on trouve après la distillation dans le vide. Il n'est donc pas douteux que ce composé prend naissance par la décomposition du nitrol lors de la distillation.

Le produit qui nous intéressait surtout, c'est le corps jaune aldéhydique ; nous avons essayé d'en augmenter le rendement en modifiant de diverses manières les conditions de la réaction, sans y parvenir. Ce n'est qu'en remplaçant l'éther éthylique par l'éther isobutylique que nous avons réussi à isoler et à caractériser le produit qui prend naissance. Aussi avons-nous fait porter nos recherches sur l'isonitrosoacétate d'isobutyle.

Action de N^2O^3 sur l'isonitrosoacétate d'isobutyle.

En faisant passer un courant de N^2O^3 dans l'isonitrosoacétate d'isobutyle, on constate les mêmes phénomènes que dans le cas de l'éther éthylique. On refroidit de temps en temps de manière à ne pas dépasser 30-35°. Si, une fois la réaction terminée, on distille dans le vide on a ici encore une décomposition violente provenant du nitrol qui s'est formé.

Afin de provoquer cette décomposition d'une manière plus régulière et moins brutale nous avons employé le procédé suivant :

Quand la réaction de N^2O^3 est terminée, on verse le produit dans 4 à 5 fois son poids d'alcool isobutylique et on chauffe à

l'ébullition dans un ballon muni d'une colonne à rectifier. Dans ces conditions le nitrol se décompose d'une manière lente et régulière en acide nitreux et bisanhydronitroacétate d'isobutyle. L'acide nitreux naissant réagit sur l'alcool isobutylique, de sorte qu'il distille du nitrite d'isobutyle et de l'eau. Quand la température s'élève et qu'il passe de l'alcool isobutylique, on arrête la distillation et on fractionne dans le vide.

On obtient ainsi deux portions : l'une formée d'un corps jaune mobile bouillant à 75-80° sous 15 mm., et l'autre bouillant à 180-185° sous 15 mm., qui sont analysées.

Analyse de la 1re fraction. — 0gr,2434 de subst. ont donné 0gr,1711 de H^2O et 0gr,5013 de CO^2 — d'où en centièmes, trouvé : C, 56.17 ; H, 7.81.

Ces chiffres répondent sensiblement à la formule $C^6H^{10}O^3$, qui exige C, 55.38 et H, 7.69, et qui correspond au *glyoxylate d'isobutyle*

$$CHO\text{-}COOC^4H^9.$$

Le glyoxylate d'isobutyle est un liquide jaune mobile à odeur forte et pénétrante; il se combine à l'eau avec une très grande énergie en dégageant beaucoup de chaleur ; en même temps il se décolore et devient visqueux. Cette transformation s'opère même sous l'influence de l'humidité de l'air. Le glyoxylate d'isobutyle jouit de propriétés fortement réductrices, il réduit l'oxyde d'argent ammoniacal à froid et se combine à la semicarbazide pour donner une *semicarbazone*. Celle-ci recristallisée dans l'alcool bouillant étendu forme des feuillets blancs, fondant à 214-215°.

Analyse. — 0gr,2398 de subst. ont donné 0gr,1578 de H^2O et 0gr,3951 de CO^2 — d'où en centièmes, trouvé : C, 44.93; H, 7.31 — calculé C, 44.92; H, 6.95.

Quant à la portion bouillant à 180-185° sous 15 mm., c'est le *bisanhydronitroacétate d'isobutyle* venant de la décomposition du nitrol.

$$C\begin{cases} NOH \\ COOC^4H^9. \\ NO^2 \end{cases}$$

Analyse. — 0gr,2680 de subst. ont dégagé 23cc,5 d'N à 18° sous 758mm,8 d'où en centièmes, trouvé : N, 10.03 — calculé pour $(C^6H^9NO^3)^1$: N, 9.79.

C'est un liquide jaunâtre épais, insoluble dans l'eau $D_0^4 = 1.156$, qui avec l'ammoniaque donne l'amide caractéristique, f. à 254°.

Dans la réaction de N^2O^3 sur le nitrosoacétate d'isobutyle on obtient environ 20 à 25 0/0 de glyoxylate d'isobutyle, 50 0/0 de

bisanhydronitroacétate et on retrouve environ 25 0/0 de produit inaltéré. Nous avons essayé d'améliorer le rendement en éther glyoxylique en opérant à basse température, en diluant les réactifs dans l'éther anhydre, l'acide formique, et en employant comme source d'acide nitreux des procédés divers ($NOCl$; $SO^4H.NO$, etc.), mais nous n'avons jamais pu obtenir une transformation supérieure à 25 0/0.

Acide glyoxylique. — Dans le but de préparer l'acide glyoxylique, nous avons chauffé le glyoxylate d'isobutyle avec l'eau en tube scellé à 140-150°. Après 5 à 6 heures de chauffe le liquide s'est fortement coloré et il surnage une faible couche huileuse brune ; à l'ouverture des tubes on constate une pression notable d'acide carbonique. Le liquide est distillé dans le vide, mais le résidu restant après avoir chassé l'eau et l'alcool isobutylique se décompose. On perçoit nettement l'odeur de l'aldéhyde formique.

Dans nos premiers essais, dans lesquels nous nous contentions de distiller dans le vide le produit brut de l'action de N^2O^3 sur le nitrosoacétate d'isobutyle nous obtenions un éther glyoxylique fortement acide qu'un lavage au carbonate de sodium rendait neutre. L'acide ainsi dissous par le carbonate est bien l'acide glyoxylique que nous avons caractérisé par sa *phénylhydrazone* f. à 143-145°. Elbevs. (*Ann. Chem.*, t. **227**, p. 35) indique 137°, Pechmann (*D. ch. G.*, t. **29**, p. 2163) indique 143-145°, ainsi que par sa *semicarbazone*. Celle-ci est presque insoluble dans tous les dissolvants sauf l'acide formique étendu à 30-40 0/0 et bouillant.

Elle se dépose par refroidissement en petits grains blancs, f. à240° en se décomposant.

Analyses. — (I) $0^{gr},2866$ de subst. ont donné $0^{gr},1055$ de H^2O et $0^{gr},2943$ de CO^2; (II) $0^{gr},1734$ de subst. ont dégagé 48 cc. d'azote à 20° sous $761^{mm},2$ — d'où en centièmes, trouvé : C, 28.00; H, 4.09; N, 31.50 — calculé : C, 27.48; H, 3.81; N, 32.00.

(Laboratoire de chimie organique de la Sorbonne.)

N° 127. — Sur l'acétolate de méthyle; par M. André KLING.

Il y a quelques années M. Louis Henry fit connaître un procédé commode pour préparer l'acétol; ce procédé consistait à faire agir l'alcool méthylique sec sur le formiate d'acétol (1). Dans cette

(1) L. Henry, *Bull. de l'Acad. royale de Belgique*, 1903, n° 7, p. 445 et suiv.

préparation, ainsi que l'indique l'auteur, il se forme une quantité importante d'un composé cristallin que M. Henry supposait pouvoir être l'oxyde simple de l'acétol $(C^3H^5O^2)^2O$. Sachant que je m'occupais à cette époque de l'étude de l'acétol et de ses dérivés, M. Henry voulut bien abandonner ses recherches sur cet oxyde. C'est à la faveur de cette bienveillance qu'il m'est permis aujourd'hui de présenter les résultats de mon travail qui m'amènent à considérer le produit cristallin comme un dimère de l'oxyde d'acétol $(C^3H^5O.O.CH^3)^2$.

L'oxyde d'acétol et de méthyle que, pour des raisons que j'indiquerai plus loin, je désigne sous le nom d'acétolate de méthyle, se forme non seulement dans l'action de l'alcool méthylique sur le formiate, mais aussi par réaction directe entre l'alcool méthylique et l'acétol.

Pour le préparer à l'aide du formiate il suffit de chauffer durant 12 heures au bain d'eau à 100° un mélange de 650 gr. de formiate d'acétol et de 1,120 gr. d'alcool méthylique. Après réaction on chasse le formiate de méthyle et l'excès d'alcool par distillation dans le vide à température de 40 à 50°; par refroidissement on obtient des cristaux du dimère de l'acétolate.

Si on veut l'obtenir en partant de l'acétol on peut se contenter de chauffer vers 140° durant 8 à 9 heures un mélange de 1 partie d'acétol et de 2 parties d'alcool méthylique, puis d'évaporer, mais le procédé le plus commode consiste à faire réagir durant 1 heure au bain-marie, dans un appareil muni d'un réfrigérant ascendant, 12 gr. d'acétol avec 20 gr. d'alcool méthylique tenant en dissolution $0^{gr},5$ de HCl, par refroidissement on obtient une très belle cristallisation du dimère d'acétolate.

Pour le purifier on le fait recristalliser deux fois dans $CHCl^3$ bouillant. A l'analyse il donne les résultats suivants. Trouvé : C, 54.20; H, 9.16 — calculé pour $(C^4H^8O^2)^n$: C, 54.50; H, 9.10.

Son poids moléculaire déterminé par cryoscopie a été trouvé :

Dans l'eau	157
Dans le benzène	172
Dans le $C^2H^4Br^2$	184

Le poids moléculaire calculé pour $(C^4H^8O^2)^n = 176$.

Propriétés physiques. — Le dimère de l'acétolate de méthyle est un beau corps cristallisé fondant à 131°, bouillant à 196°, ainsi que l'a déjà indiqué M. Henry. Il est assez peu soluble dans l'eau

(environ 1 0/0), un peu plus soluble dans l'alcool méthylique (environ 4 0/0), le benzène, beaucoup plus dans le chloroforme (environ 20 0/0). Chauffé, il se sublime avant de fondre en donnant de longues aiguilles d'un blanc mat.

Il cristallise dans le système clinorhombique d'après les indications de M. Wyrouboff à l'obligeance duquel je dois des déterminations cristallographiques que je publierai ultérieurement. Sa solution chloroformique n'agit pas sur la lumière polarisée.

Propriétés chimiques. — Porté à la température d'ébullition du naphtalène le dimère est dissocié et sa densité de vapeur, déterminée dans ces conditions par la méthode Meyer est de **2,642**, elle conduit à un poids moléculaire de 76 correspondant au monomère $C^4H^8O^2$(PM=88) déjà en partie altéré.

La liqueur de Fehling, fortement alcaline, est sur lui sans action, même à l'ébullition; il en est de même des alcalis bouillants.

A froid, la solution aqueuse d'acétate de phénylhydrazine ne réagit pas sur lui; à chaud, au contraire, la réaction se produit rapidement, elle engendre une masse jaune qui, recristallisée dans le benzène bouillant, puis lavée à l'alcool a été identifiée avec l'osazone de l'acétol $\begin{matrix} CH^3.C\text{-}CH^2N{=}NHC^6H^5 \\ \| \\ N\text{-}NH.C^6H^5 \end{matrix}$ fondant à 145°.

Le chlorure d'acétyle à froid ne réagit qu'au bout d'un temps assez long (plusieurs heures), si on fait bouillir le chlorure l'acétolate s'y dissout abondamment, puis recristallise inaltéré par refroidissement de sa solution, enfin, au bout de quelque temps (une demi-heure environ), une réaction se produit dans le sens de celles qui s'effectuent avec les anhydrides d'acides.

Ces derniers transforment l'acétolate de méthyle en éthers de l'acétol et de l'alcool méthylique; ainsi, avec l'anhydride acétique on obtient, à chaud, un mélange d'acétate de méthyle bouillant vers 58-60° et d'acétate d'acétol bouillant entre 171-175°. L'acétate de méthyle a été caractérisé en prenant son indice de saponification (trouvé, 80.98; calculé, 81.00), l'acétate d'acétol par transformation en hydrazone fondant à 80°.

L'acide chlorhydrique gazeux agissant sur l'acétolate aux environs de sa température de fusion le décompose en alcool méthylique et en produits résineux.

L'eau de brome n'est décolorée par la solution d'acétolate qu'au

bout de plusieurs jours, encore faut-il faire intervenir l'action de la lumière.

Toutes ces réactions prouvent que le composé $(C^6H^8O^2)^2$ ne contient ni fonction alcool, ni fonction cétone, ni double liaison.

Les acides dilués hydrolysent très rapidement cet acétolate en régénérant l'acétol qui a pu être extrait de ses solutions soit à l'état d'oxime fondant à 71°, soit à l'état d'hydrazone; après réaction la solution réduit la liqueur de Fehling.

Les diastases hydrolysantes telles que les invertines de l'aspergilus et de la levure, la maltine, l'émulsine, la diastase salivaire sont sans action (1).

L'acétolate de méthyle se comporte donc comme les méthylglucosides que Fischer a obtenus avec les pentoses et les hexoses. L'eau seule hydrolyse lentement à la longue.

Étude quantitative de l'hydrolyse de l'acétolate. — J'ai étudié quantitativement le phénomène de l'hydrolyse sous l'influence des acides étendus. Tout d'abord il m'a fallu trouver un procédé de dosage plus exact que celui qui consiste à décolorer un volume connu de liqueur de Fehling par la solution dans laquelle je voulais doser l'acétol. En effet, de l'avis même de l'auteur (2) du procédé, il est très difficile de saisir la fin de la réduction à cause de la coloration jaune que prend le liquide sous l'influence de la solution alcaline.

Dosage de l'acétol. — Je me suis arrêté au mode opératoire suivant, après avoir vérifié que l'acétolate de méthyle pur ne réduisait pas la liqueur de Fehling fortement alcaline même après une assez longue ébullition. 5 à 10 cc. de la solution dans laquelle on veut titrer l'acétol sont versés dans un excès (10 à 20 cc.) de liqueur de Fehling préalablement additionnés de 3 à 4 cc. d'une lessive de soude à 50 0/0 et portés à l'ébullition.

On maintient l'ébullition durant 10 minutes, puis on filtre rapidement, on lave à l'eau chaude l'oxydule qu'on dissout ensuite dans quelques gouttes d'acide azotique et on titre volumétriquement la solution de cuivre par le cyanure de potassium et l'ammoniaque.

(1) Une émulsine commerciale m'avait paru agir; mais, en contrôlant l'expérience avec la même emulsine préalablement bouillie, je me suis aperçu que l'hydrolyse provoquée par ce ferment était due à des traces d'acides accompagnant cette diastase.

(2) Perkin jun., *Proc. of the chem. Soc.*, 1891, t. 597, p. 790.

En opérant de cette façon sur des solutions d'acétol pur de titre connu :

0gr,1204 d'acétol en solution à 1.2 0/0 nécessitent :

	19,3 cc (1) d'une solution de cyanure de K
	19,7 (2)
	19,5 (3)
Moyenne.....	19,5

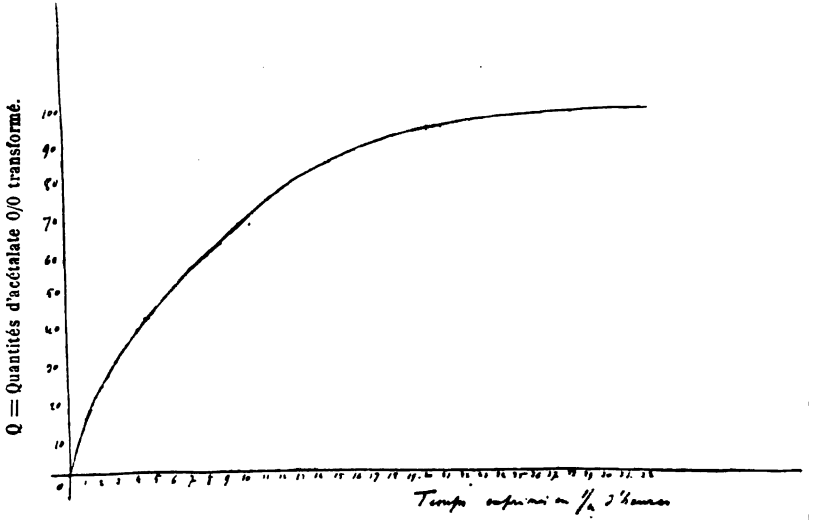
0gr,1204 d'acétol en solution à 0.24 0/0 nécessitent :

	20,00 cc (1) de la même solution
	20,00 (2)
Moyenne.....	20,00

Si on titre maintenant la solution de cyanure avec une solution normale de sulfate de cuivre on voit que, pour des dilutions comprises entre 1,2 0/0 et 0,24 0/0 *la quantité de cuivre réduite par* 0gr,1 *d'acétol est* 0gr,156.

Courbes d'hydrolyse de l'acétolate de méthyle. — Une solution de 1 gr. d'acétolate a été additionnée d'une solution de 1 gr.

Courbe d'hydrolyse d'une solution d'acétalate de méthyle à 1/100 et d'acide tartrique à 1/100; température = 14-16°.



d'acide tartrique de façon à obtenir 100 cc., le tout a été abandonné à la température de 14-16°. D'heure en heure on a prélevé un

volume connu de la solution en cours d'hydrolyse et on a dosé la quantité d'acétol qu'elle renfermait. Les résultats obtenus sont représentés par la courbe ci-contre :

Acétolate 1 Ac. tartrique 1 $t = 14\text{-}16°$

t	0	4	12	16	19	24	∞
Q	0	40,2	78,2	87,2	91,2	95,5	100

Les courbes d'hydrolyse de l'acétolate suivent d'assez près les courbes représentatives de la fonction :

$$L\frac{P}{P-x} = Ct,$$

dans lesquelles les valeurs de la constante dépendent, dans chaque cas, de la quantité d'acide, de la nature de l'acide, de la température et de la dilution.

Variation de la proportion d'acide.

Solution n° 1..... Acétolate 1 Ac. tartrique 1 } même
Solution n° 2..... Acétolate 1 Ac. tartrique 1/10 } dilution

t		1	11
Q	Solution 1	18,8	92,2
	Solution 2	7,7	18,5

La rapidité de l'hydrolyse augmente donc avec la proportion d'acide.

Variation de la nature de l'acide.

Solution n° 1..... Acétolate 1 Ac. sulfurique 0,75 } même
Solution n° 2..... Acétolate 1 Ac. tartrique 0,49 } dilution

t		1	2	12
Q	Solution 1	25,3	»	86,0
	Solution 2	86,0	95,03	100,0

La rapidité de l'hydrolyse varie avec la nature de l'acide.

Variation de la température.

Sol. n° 1..... Acétolate 1 Ac. tartrique 0,75 $t = 17°$ } même
Sol. n° 2..... Acétolate 1 Ac. tartrique 0,75 $t = 60°$ } dilution

t		2	4	12
Q	Solution 1	48,6	»	92,4
	Solution 2	88,8	100,0	100,0

L'élévation de température facilite donc l'hydrolyse.

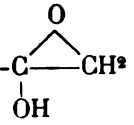
Variation de la dilution.

Solution n° 1	Acétolate 1.30 0/0	Ac. tartrique 0,75 0 0
Solution n° 2	Acétolate 0.26 0/0	Ac. tartrique 0,075 0 0

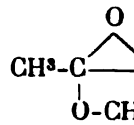
t	.....	8	70
Q	Solution 1.....	69,7	100
	Solution 2.....	48,3	90,2

Le rapport de l'acide à l'acétolate étant plus grand dans la solution 2 que dans la solution 1, la réaction devrait être favorisée, or, on voit qu'elle est nettement retardée par suite de la plus grande dilution.

Constitution du dimère de l'acétolate de méthyle. — Ayant obtenu avec l'acétol des sels métalliques attestant de la part de cet alcool un caractère acide s'accordant bien avec la formule



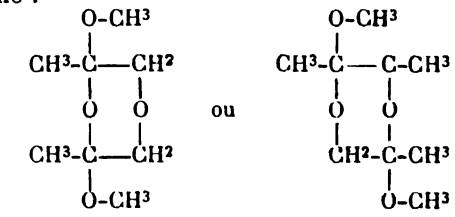
que je lui ai attribuée, j'avais tout d'abord pensé que l'acétolate de méthyle était l'isomère

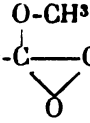


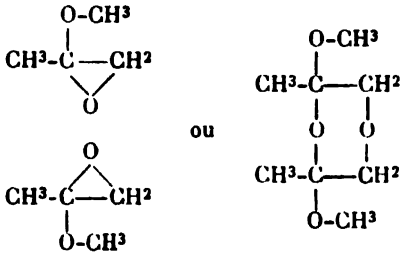
de l'oxyde $CH^3CO\text{-}CH^2\text{-}O\text{-}CH^3$ décrit par M. Louis Henry. La détermination cryoscopique de sa grandeur moléculaire m'ayant montré que le corps cristallisé était un dimère, voyons quelle peut en être la constitution.

L'inactivité de ce composé vis-à-vis de l'acétate de phénylhydrazine à froid, implique l'absence de fonction cétonique dans sa molécule. D'autre part, si on supposait qu'il provient de la condensation de 2 molécules de $CH^3\text{-}COCH^2\text{-}O\text{-}CH^3$ avec disparition des fonctions CO, on ne pourrait concevoir cette condensation sans création d'une double liaison entre les carbones des carboxyles: or, cette double liaison n'existe pas, comme je l'ai montré.

Le dimère de l'acétolate de méthyle doit donc être représenté par la formule :



il résulterait de la combinaison des deux variétés énanthiomorphes de l'éther  d'après le schéma :



On comprend aisément pourquoi cet acétolate est hydrolysé par les acides étendus. L'acétol, à faible caractère acide, est déplacé de l'acétolate de méthyle par les acides plus énergiques, SO^4H^2 par exemple, et le sulfate de méthyle formé étant ensuite dissocié par l'eau régénère l'acide qui réagit à nouveau sur l'acétolate jusqu'à complète disparition de celui-ci.

J'ai vainement cherché à préparer les acétolates correspondants aux alcools supérieurs, la basicité de ces alcools moins grande que celle du méthylique ne permet pas à la réaction de s'effectuer même en présence de gaz HCl.

(Travail exécuté à l'Ecole de physique et chimie, laboratoire de M. Hanriot.)

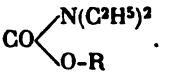
N° 128. — Action de la diéthylchloroformamide sur les alcools et les phénols ; par MM. A. L. LUMIÈRE et F. PERRIN.

Nous avons préparé la diéthylchloroformamide par le procédé que Michler et Escherich ont employé pour obtenir la diméthylchloroformamide. Ce procédé consiste à faire tomber peu à peu 2 molécules de diéthylamine en solution benzénique dans 1 molécule de phosgène dissout dans le toluène. L'addition terminée, on essore pour séparer le chlorhydrate de diéthylamine, puis on distille le mélange de benzène et de toluène ; la diéthylchloroformamide reste comme résidu, on la rectifie. On l'obtient sous forme d'un liquide bouillant à la pression ordinaire, à 187-190°. Cette diéthylchloroformamide doit être identique à celle bouillant à 190-195° obtenue par Vablach en traitant l'acide diéthyloxamique

par le perchlorure de phosphore, car en réagissant sur la diéthylamine, elle donne de la tétraéthylurée bouillant à 205°.

Action de la diéthylchlorformamide sur les alcools.

La diéthylchlorformamide en réagissant sur les alcools, donne des composés de la forme

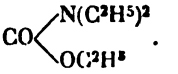


Pour obtenir des combinaisons de cette forme nous avons opéré de la façon suivante :

On mélange 1 molécule de l'alcool avec 1 molécule de diéthylchloroformamide et on chauffe doucement. Bientôt, la réaction se déclare, et il se dégage de l'acide chlorhydrique. On entretient la réaction en chauffant modérément, jusqu'à ce qu'on ait recueilli la quantité théorique d'acide chlorhydrique ; puis, on laisse refroidir et on agite avec une solution de bicarbonate de soude pour neutraliser l'acide chlorhydrique qui aurait pu rester dissous, on agite enfin avec de l'éther, on chasse l'éther et on rectifie.

Voici les combinaisons nouvelles que nous avons obtenues :

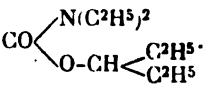
1° Avec l'alcool éthylique, la diéthyluréthane



liquide bouillant à 169-172°.

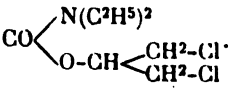
Ce corps est identique à celui que nous avons obtenu par l'action de la diéthylamine sur le chloroformiate d'éthyle et qui bout à 169-171°.

2° Avec le diéthylcarbinol



liquide insoluble dans l'eau, bouillant à 206-208°.

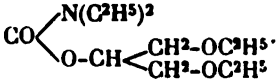
3° Avec la dichlorhydrine symétrique



liquide insoluble dans l'eau, bouillant à 259-261°.

Dosage du chlore. — Trouvé : Cl, 30.96 — calculé pour $C^8H^{15}O^2NCl^2$: Cl, 31.14.

4° Avec la diéthyline

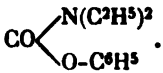


liquide insoluble dans l'eau, bouillant à 260-262°.

Action de la diéthylchloroformamide sur les phénols.

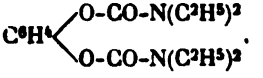
En opérant avec les phénols de la même façon qu'avec les alcools, nous avons obtenu les combinaisons suivantes :

1° Le phénol nous a conduit au diéthylcarbamate de phényle



liquide sirupeux, insoluble dans l'eau, bouillant à 270-271°.

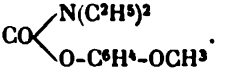
2° Avec la résorcine nous avons eu la combinaison suivante :



liquide très sirupeux, insoluble dans l'eau, bouillant à 236-237° sous 10 mm.

Analyse. — Trouvé : C, 61.9; H, 7.9; N, 9.6 — calculé pour $C^{16}H^{24}O^4N^2$: C 62.3; H, 7.8; N, 9.1.

3° Avec le gayacol



liquide sirupeux, insoluble dans l'eau, bouillant à 299-300°.

N° 129. — Sur le dosage de la formaldéhyde et de ses polymères, par MM. A. SEYEWETZ et GIBELLO.

L'un de nous a montré (1) qu'en ajoutant de l'acide sulfurique titré à une solution de trioxyméthylène dans le sulfite de soude en présence de phénolphtaléine, il faut, pour obtenir la décoloration de la phénolphtaléine, employer une quantité d'acide titré proportionnelle à la quantité de trioxyméthylène dissoute dans le sulfite alcalin. G. Lemme (2) a confirmé ces résultats en titrant les solu-

(1) A. L. Lumière et Seyewetz, *Moniteur scientifique de Quesneville*, février 1903.

(2) G. Lemme, *Chemiker Zeitung*, 1903, n° 74.

tions de formaldéhyde en présence de sulfite de soude par l'acide sulfurique normal. Il a admis que la formaldéhyde mise en présence du sulfite de soude décompose ce dernier en bisulfite de soude avec lequel il se combine et en soude caustique qui est libérée, et que l'on dose cet alcali lorsqu'on ajoute l'acide sulfurique titré dans le mélange de sulfite de soude et de formaldéhyde.

Nous avons reconnu qu'aucune réaction ne semble avoir lieu à froid entre la formaldéhyde et le sulfite de soude seuls, mais que c'est l'addition d'acide sulfurique qui, en décomposant le sulfite de soude en bisulfite et sulfate de soude, détermine la production de la combinaison bisulfitique. Le bisulfite de soude étant absorbé instantanément par le composé aldéhydique et la combinaison bisulfitique étant neutre à la phénolphtaléine, l'acide sulfurique titré n'exerce son action décolorante sur la phénolphtaléine qu'après avoir libéré une quantité de bisulfite suffisante pour absorber toute la formaldéhyde. Cette réaction peut s'exprimer par l'équation suivante :

$$6(SO^3Na^2) + 2(H\text{-}COH)^3 + 3SO^4H^2 = 2[(SO^3HNa)^3 + (H\text{-}CHO)^3]^2 + 3SO^4Na^2.$$

Nous avons appliqué cette réaction au titrage rapide des polymères de la formaldéhyde tels que le trioxyméthylène qui ne sont pas solubles dans l'eau, mais se dissolvent facilement dans le sulfite de soude, et à d'autres polymères nouveaux que nous décrirons plus tard.

Pour mettre en œuvre cette méthode de titrage, on fait une solution de sulfite de soude anhydre à 20 0/0 environ et on en prélève 20 cc., par exemple, dans lesquels on ajoute une goutte d'une solution alcoolique de phénolphtaléine à 2 p. 1000. On détermine d'abord la quantité d'acide titré nécessaire pour neutraliser la réaction alcaline du sulfite en ajoutant de l'acide titré jusqu'à décoloration de la phénolphtaléine. Ce nombre ayant été déterminé une fois pour toutes, on dissout dans les 20 cc. de solution de sulfite de $0^{gr},5$ à $0^{gr},7$ de trioxyméthylène. Immédiatement la couleur rouge de la phénolphtaléine réapparaît, par suite de l'absorption par le trioxyméthylène dissous, de la petite quantité de bisulfite de soude formé dans le sulfite par addition de l'acide titré et qui communiquait à la solution sa réaction acide.

Nous avons constaté qu'un excès de sulfite est nécessaire pour que la combinaison bisulfitique prenne naissance instantanément et pour que le titrage donne des nombres absolument constants. Il

est avantageux de n'ajouter que la quantité juste nécessaire de phénolphtaléine pour obtenir une coloration nettement visible.

En faisant une série de titrages sur un même échantillon de trioxyméthylène séché longtemps à l'air, nous avons obtenu, à la suite d'un grand nombre de dosages faits sur des quantités variables dissoutes, des résultats constants correspondant à 91 0/0 de CH^2O. En maintenant 5 jours dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique cet échantillon de trioxyméthylène, le résultat du titrage n'a pas varié sensiblement. En opérant dans des conditions analogues avec une solution commerciale de formaldéhyde, on a trouvé qu'elle renfermait 37gr,5 0/0 de CH^2O.

Cette méthode nous a permis de doser la formaldéhyde dans des solutions très diluées avec une approximation que ne donnent pas les autres méthodes. Dans une solution renfermant 1 gr. de la formaldéhyde précédente dans 1 litre d'eau, soit 0gr,037 de CH^2O dans 1 litre d'eau, on a trouvé par le titrage 0gr,0375 et 0gr,0373.

Nous avons comparé les résultats fournis par cette méthode à ceux que donne la méthode de Legler (1) modifiée par Lösekann (2) qui, d'après l'étude comparative des diverses méthodes de titrage de la formaldéhyde publiée par Craig (3), est celle donnant les résultats les plus constants.

On sait qu'elle consiste à chauffer le trioxyméthylène pendant 1 heure au bain-marie bouillant avec une solution d'ammoniaque normale dans un flacon hermétiquement bouché. Le trioxyméthylène se transforme en hexaméthylènetétramine, et du titrage de l'excès d'ammoniaque en présence de méthylorange ou de tournesol on en déduit la teneur en CH^2O, en tenant compte dans le premier cas de la monobasicité de l'hexaméthylènetétramine vis-à-vis du méthylorange. Les nombres qui ont été obtenus d'après Craig par la méthode de Legler pour le titrage d'un trioxyméthylène commercial bien sec sont compris entre 91 et 92 0/0, et pour une formaldéhyde commerciale entre 37 et 38 0/0.

En répétant ces dosages sur le trioxyméthylène, ainsi que sur la formaldéhyde commerciale que nous avons titrés plus haut, nous avons obtenu par la méthode de Legler des nombres tout à fait comparables à ceux indiqués par Craig et, par conséquent, très voisins de ceux que nous avons trouvés avec notre méthode.

La méthode de Legler-Lösekann est d'une exécution assez déli-

(1) Legler, *D. ch. G.*, t. **16**, p. 1333.
(2) *D. ch. G.*, t. **22**, p. 1565.
(3) Craig, *Am. chem. Soc.*, t. **23**, p. 688; *Moniteur scientifique*, **1902**, p. 670.

cate à cause de la nécessité du chauffage en vase fermé. Les résultats obtenus peuvent être facilement faussés en raison des pertes en ammoniaque que peut subir la solution d'ammoniaque normale. L'emploi du méthylorange ou du tournesol comme indicateurs est incommode, car il y a avec ces réactifs une légère période de virage; aussi on n'apprécie le point exact de saturation qu'avec une certaine habitude.

La méthode que nous proposons nous paraît d'une exécution beaucoup plus facile. On l'emploie à froid et elle n'exige qu'une solution titrée acide dont on n'a pas à craindre l'altération; de plus elle donne des résultats d'une constance remarquable, même avec des solutions très diluées.

(École de chimie industrielle de Lyon.)

N° 130. — Sur l'essence d'Artemisia herba alba d'Algérie: par M. Emilien GRIMAL.

J'ai obtenu cette essence par distillation aqueuse de l'herbe fraîche et non fleurie de l'Artemisia herba alba, Asso (composées), plante très commune en Algérie, où elle jouit parmi les populations indigènes d'un grand renom médical.

La distillation de 150 kilogr. d'herbe m'a fourni 450 gr. d'essence, ce qui donne un rendement de 0,30 0/0.

La présente note a pour but de faire connaître les résultats des recherches que j'ai effectuées sur cette essence.

Ce travail, commencé dans les laboratoires de recherches scientifiques de MM. Schimmel et Cie, de Leipzig, à qui je me fais un devoir d'adresser ici mes sincères remerciements, a été poursuivi au laboratoire de chimie de l'Ecole de médecine et de pharmacie d'Alger.

Cette essence est de couleur jaune verdâtre; elle possède une odeur aromatique très agréable et une saveur forte, camphrée et légèrement amère.

Elle présente les caractères suivants :

Soluble dans 25 parties d'alcool à 60°, dans 2 à 2,5 parties d'alcool à 70°, une addition d'alcool déterminant une légère opalescence; très soluble dans l'alcool à 80° et dans les dissolvants habituels.

Poids spécifique à 15°	$d = 0{,}9456$
Indice de réfraction à 20°	$n_D = 1{,}47274$
Pouvoir rotatoire spécifique à 20°	$[\alpha]_D = -15°30'$
Indice d'acide libre	6,46

Dosage des éthers. — Ce dosage effectué sur l'essence primitive a donné les résultats suivants :

Indice de saponification	89,23
Ethers (calculés en $CH^3.COOC^{10}H^{17}$)	31.15 %

Ce qui correspond à 24,48 0/0 d'alcool $C^{10}H^{18}O$ combiné.

Dosage des alcools. — Les alcools ont été dosés par acétylation et saponification successives :

Indice de saponification après acétylation	135,38
Alcool total (calculé en $C^{10}H^{18}O$)	37.13 %
— combiné (donné précédemment)	24.48
— libre (par différence)	12.65

L'essence refroidie à — 12°, avant comme après acétylation, ne se solidifie pas.

L'essence acétylée accuse une rotation, $\alpha_D = -29°40'$, plus élevée que celle de l'essence primitive.

J'ai soumis alors 400 gr. d'essence primitive à la distillation fractionnée sous pression réduite et j'ai ainsi recueilli les fractions suivantes :

	Température de distillation.	Pression.	Poids.	Densité à 15°.	Déviation sous 100 mm.
I	35—55°	20mm	14gr	0,879	—25°20′
II	55—60	9	50	0,909	—29,4
III	60—65	8	45	0,926	—45,10
IV	65—78	7	40	0,935	—43,10
V	78—95	6	42	0,941	—26,50
VI	95-118	6	30	0,952	— 6,40
VII	118-128	6	40	0,954	+24,20
VIII	128-135	6	80	0,955	+48,15
Résidu	»	»	56	»	»
Pertes	»	»	3	»	»

Pendant la distillation de la fraction IV, il se dépose dans le tube réfrigérant des cristaux en tablettes hexagonales.

De ces chiffres, il résulte que l'essence examinée contient un certain nombre de composés possédant des rotations optiques différentes, tandis que les poids spécifiques vont en augmentant au fur et à mesure que le point d'ébullition s'élève.

Chacune des fractions précédentes est de nouveau soumise à une série de distillations fractionnées à la pression ordinaire et les portions qui montraient à peu près les mêmes constantes physiques ont été réunies.

Recherche du camphène. — Les parties les plus volatiles ont fourni, après plusieurs rectifications sur le sodium, une fraction distillant entre 161° et 165°, d'une densité de 0,8692 et possédant un pouvoir rotatoire de — 26°55'.

Cette fraction a été chauffée, suivant les indications de MM. Bertram et Walbaum (1), avec un mélange d'acide acétique glacial et d'acide sulfurique, pendant 2 heures au bain-marie à la température de 60°; le mélange devient homogène et par addition d'eau, il se sépare une huile qui est recueillie, lavée plusieurs fois à l'eau, traitée par quelques gouttes d'une solution de carbonate de soude jusqu'à faible alcalinité, lavée de nouveau à plusieurs reprises à l'eau distillée, puis soumise au fractionnement dans le vide.

La fraction la plus riche en éther est alors saponifiée, à chaud, avec une dissolution alcoolique de potasse.

L'huile qui surnage est entraînée par la vapeur d'eau; les premières portions sont rejetées et la fraction qui passe de 210 à 215°, se prend en masse par refroidissement.

Les cristaux obtenus, purifiés par plusieurs cristallisations dans l'éther de pétrole, fondent à 213°; traités par l'acide chromique et l'acide acétique, ils se transforment en camphre fusible à 176-177°; ils sont donc identiques à l'isobornéol.

Il en résulte que la fraction 161-165° renferme du camphène gauche.

Recherche de l'eucalyptol. — Les portions qui passent de 168 à 176° possèdent une forte odeur camphrée; elles contiennent de l'eucalyptol que j'ai isolé et caractérisé.

A cet effet, la fraction a été placée dans un mélange réfrigérant et saturée par du gaz bromhydrique sec; il s'est séparé un précipité blanc cristallin, qui lavé à l'éther de pétrole et décomposé par l'eau, a régénéré l'eucalyptol pur, bouillant à 177° et se combinant à l'iodol pour donner des cristaux fusibles à 112°.

En chauffant cet eucalyptol pendant 8 heures au bain-marie avec une solution aqueuse de permanganate de potasse et distillant le produit décoloré dans un courant de vapeur d'eau, j'ai obtenu, après filtration, évaporation et traitement par l'acide sulfurique, l'acide cinéolique, $C^{10}H^{16}O^5$, fusible à 198° (2).

Camphre. — Les fractions qui distillent au-dessus de 200°, laissent déposer des cristaux dans le réfrigérant.

(1) *Journ. f. prakt. Ch.* (2), 1894, t. 49, p. 1-2.

(2) WALLACH et GILDEMEISTER, *Liebig's Ann.*, 1888, t. 246, p. 268.

Recristallisés, ils fondent à 177°,5; ils sont solubles dans les véhicules organiques et possèdent l'odeur du camphre; en solution alcoolique, leur pouvoir rotatoire spécifique est :

$$[\alpha]_D^{20} = -43°20'.$$

Traités par le chlorhydrate de semicarbazide et l'acétate de soude, ils ont fourni une semicarbazone qui, après plusieurs recristallisations, fond à 236-237° et donne à l'analyse les chiffres suivants. Trouvé : C, 63.32; H, 8.94 — calculé pour $C^{11}H^{19}N^3O$: C, 63.16; H, 9.09, qui correspondent à la semicarbazone du camphre.

Pour mieux identifier le camphre, j'ai préparé son oxime, en faisant digérer au bain-marie bouillant, une dissolution alcoolique des cristaux recueillis dans le réfrigérant avec une solution de chlorhydrate d'hydroxylamine et de lessive de soude, jusqu'à ce que le produit précipité par l'eau donne une solution limpide avec la lessive de soude.

J'ai ainsi obtenu une oxime fondant à 118° et jouissant du pouvoir rotatoire droit, identique à la camphoroxime dextrogyre.

Le camphre gauche est donc nettement caractérisé.

Les *portions à point d'ébullition élevée*, ont été traitées par l'anhydride phtalique, d'après la méthode de M. Haller (1), pour l'extraction des alcools terpéniques; il a été ainsi obtenu une très faible quantité d'un liquide que je n'ai pu caractériser rigoureusement; seul, le traitement par le mélange chromique a révélé l'odeur du citral.

Les *dernières fractions* sont saponifiées et de la liqueur alcaline ont pu être isolés deux acides fournissant des sels d'argent dont l'analyse a donné les chiffres suivants. Trouvé : Ag, 42.95; calculé pour $C^8H^{15}O^2Ag$: Ag, 43.02 — trouvé : Ag, 39.06; calculé pour $C^{10}H^{19}O^2Ag$: Ag, 38.99.

Ces résultats analytiques correspondent respectivement aux acides *caprylique* et *caprique*.

En résumé, j'ai montré que l'essence d'Artemisia herba alba d'Algérie renferme 31,15 0/0 d'éthers (calculés en $CH^3.COOC^{10}H^{17}$), 12,65 0/0 d'alcool libre (calculé en $C^{10}H^{18}O$), du camphène gauche, de l'eucalyptol (cinéol), du camphre gauche, des acides caprylique et caprique à l'état d'éthers.

(1) Haller, *Comptes rendus*, t. **108**, p. 1308; t. **122**, p. 865.

N° 131. — Sur la non-existence du philothion, prétendue diastase hydrogénant le soufre ; par MM. J.-E. ABELOUS et H. RIBAUT.

Dans le numéro du 20 décembre 1903 de ce *Bulletin*, M. Pozzi-Escot a prétendu que l'hydrogène sulfuré qui se dégage à froid quand on mélange du soufre avec un extrait d'organe animal ou avec un extrait de levure de bière est dû à l'hydrogénation du soufre par le philothion, diastase hydrogénante.

Les expériences suivantes bien faciles à faire et qui donneront toujours les mêmes résultats entre les mains de tous ceux qui voudront bien les répéter, prouvent péremptoirement *que cette opinion de M. Pozzi-Escot est absolument erronée.*

1° *Expériences avec de l'extrait de foie de cheval.* — On prépare cet extrait en faisant macérer de la pulpe hépatique dans son poids d'eau saturée de chloroforme ou d'eau fluorée à 2 0/0. La macération est abandonnée dans l'étuve à 40° pendant 24 heures. Au bout de ce temps, on filtre et le filtrat obtenu sert aux expériences :

On prend 100 cc. d'extrait ; on les soumet à l'ébullition pendant quelques minutes, en ayant soin d'agiter constamment. On refroidit la capsule et son contenu dans un bain d'eau froide, toujours en agitant. On porphyrise finement le précipité d'albumine qui s'est formé par l'ébullition, puis on fait barbotter un courant d'hydrogène pur. Cela fait, on divise le mélange du liquide et du précipité en deux lots, A et B.

A (50 cc.) est versé dans un poudrier dont le bouchon porte un papier imprégné d'acétate de plomb et le tout est laissé à 40° pendant 30 minutes. *On constate qu'il ne s'est pas dégagé d'*H^2S.

B (50 cc.) est mélangé à du soufre lavé et le mélange est versé dans un poudrier dont le bouchon porte un papier à l'acétate de plomb. Au bout de quelques minutes à la température ambiante (15°) (plus rapidement à 40°), *le papier noircit d'une façon intense. Ainsi, malgré l'ébullition préalable, il se produit beaucoup d'*H^2S. Cette production se manifeste que le mélange soit neutre ou acidifié par l'acide tartrique à 1/10. Elle se manifeste également quand le mélange a été additionné d'un peu de chloroforme.

On abandonne le flacon débouché, et 12 heures après on répète l'expérience. Le papier plombique noircit encore manifestement.

2° *Expériences avec l'extrait de levure de bière.* — Cet extrait

est préparé selon le procédé de M. de Rey-Pailhade et aussi selon la méthode indiquée par M. Pozzi-Escot.

La levure qui a servi pour faire ces extraits a été soigneusement lavée au préalable.

On procède avec les extraits de levure exactement comme avec l'extrait de foie. On obtient les mêmes résultats, c'est-à-dire que *malgré l'ébullition préalable, ces extraits additionnés de soufre donnent un abondant dégagement d'hydrogène sulfuré.* Ajoutons qu'on peut abandonner en flacon ouvert, pendant 20 heures, de l'extrait de levure préalablement bouilli sans que cet extrait perde ses propriétés. *Additionné de soufre après 20 heures d'exposition à l'air, il donne encore beaucoup d'hydrogène sulfuré*, surtout quand on le laisse quelques instants à la température de 40°.

Ces expériences suffiraient pour ruiner complètement l'opinion de M. Pozzi-Escot. Comme supplément de preuves, nous avons étudié l'influence de la température sur la production de H^2S. Cette influence est, comme on le sait, un des critères des actions diastasiques.

Nous nous sommes servis d'albumine desséchée, d'extrait de foie de cheval et d'extrait de levure.

1° *Albumine.* — On broie dans un mortier 1 gr. d'albumine et 1 gr. de soufre avec 25 cc. d'eau distillée additionnée de 0cc,5 d'acide tartrique à 1/10. Un tel mélange est versé dans un ballon maintenu pendant 2 heures à 45°, 60-62°, 80°, 95°. Pendant tout ce temps, un courant de gaz inerte (N ou H purs) entraîne l'H^2S formé dans une solution d'iode centinormale. On apprécie la quantité d'H^2S par le dosage de l'iode restant par l'hyposulfite de sodium. Voici les résultats obtenus :

	H^2S formé. mgr
A 45°	0,561
A 60-62°	0,612
A 80°	0,710
A 95°	0,833

2° Mêmes expériences avec de l'extrait de foie (10 cc. d'extrait, 20 cc. d'eau, 0cc,5 d'acide tartrique à 1/10e et 1 gr. de soufre).

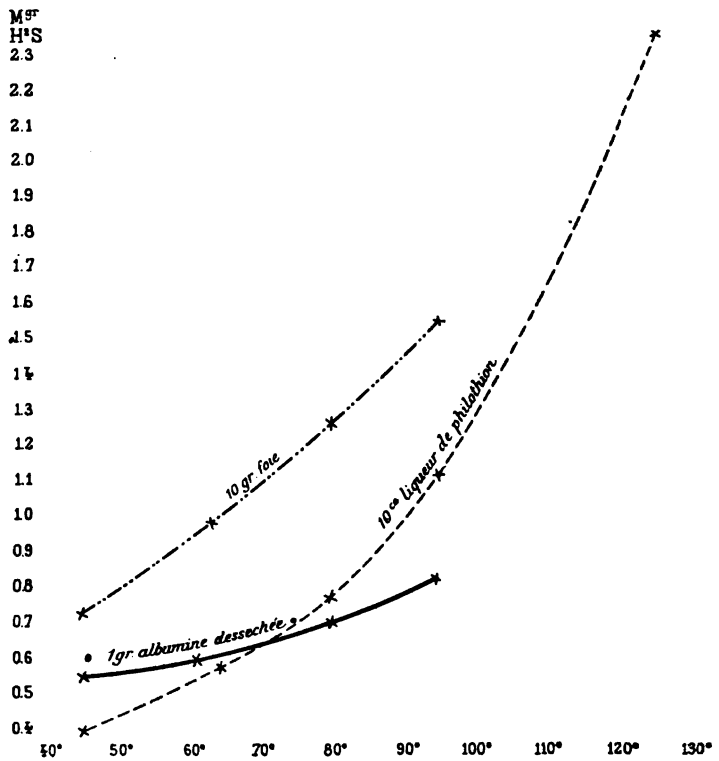
	H^2S formé. mgr
A 45°	0,740
A 63°	0,986
A 80°	1,27
A 95°	1,56

3° Mêmes expériences avec les extraits de levure de bière (phi-

lothion) : 10 cc. d'extrait, 20 cc. d'eau, 0cc,5 d'acide tartrique au 1/10 et 1 gr. de soufre.

	H^2S formé. mgr
A 45°	0,416
A 65°	0,595
A 80°	0,782
A 95°	1,100
A 125°	2,30

En présence de ces faits, peut-on soutenir sérieusement qu'il s'agit là d'une action diastasique ? Les courbes que nous joignons à cette note diffèrent radicalement de celles qu'on peut obtenir avec



les diastases. Avec les ferments solubles, il existe toujours une température optima au-dessous de 100°. Dans nos expériences, cet optimum n'existe pas ou tout au moins il faudrait le chercher au-dessus de 125°. De plus, la continuité parfaite de la courbe montre

bien qu'il s'agit là d'une seule et même action, qui est une action purement chimique.

Donc, dans la production d'H^2S par les mélanges de soufre avec les extraits d'organes ou les extraits de levure de bière, *il s'agit d'une simple action chimique quel qu'en soit le mécanisme et non d'une action diastasique, et la conclusion formelle et irréfutable est que le philothion diastase hydrogénante n'existe pas.* C'est là un fait définitivement établi.

N° 132. — Sur un nouveau pyromètre; par **M. Ch. FÉRY.**

I. — La grande importance industrielle de la détermination des hautes températures a fait surgir un certain nombre de pyromètres répondant à ce besoin.

La plupart de ces appareils sont introduits dans le four même dont on veut prendre la température, et cette dernière est évaluée par le phénomène physique qui se produit : dilatation, variation de résistance électrique, production d'une force thermo-électrique, etc.

L'inconvénient de ces pyromètres est que leurs indications sont limitées au point de fusion du corps même qui les constitue ; par contre, quelques-uns peuvent être rendus facilement enregistreurs, tel le couple bien connu de M. Le Châtelier, qui déloppe une énergie électrique suffisante pour déplacer à distance l'aiguille enregistrante.

Dans un autre esprit sont conçus les pyromètres optiques qui, mesurant à distance la température par la radiation émise, ne sont plus limités dans leurs indications.

Malheureusement, ils nécessitent une mesure photométrique demandant une certaine habitude et ne se prêtent pas à l'enregistrement.

J'ai pensé qu'en s'adressant aux radiations caloriques, il serait possible de combiner un appareil réunissant les qualités des deux genres de pyromètres actuellement employés.

II. *Principe de l'appareil.* — Une lunette dont le réticule est constitué par deux fils très fins, l'un de fer, et l'autre de coustantan (alliage de Cu et Ni), reçoit les radiations du four sur lequel on la pointe.

La croisée des fils du réticule, qui constitue l'une des soudures du couple thermo-électrique ainsi formé, s'échauffe donc, et le courant qui prend ainsi naissance actionne l'aiguille d'un galvanomètre à cadran qui peut être rendu enregistreur.

Les lois connues du rayonnement indiquent que l'objectif est en matière peu absorbante, telle que le sel gemme ou la fluorine, la déviation obtenue est proportionnelle à la température absolue (température vulgaire + 273°) du corps chaud.

Dans le cas des pyromètres industriels, dont l'objectif est en verre, la graduation se fait par comparaison avec un pyromètre à objectif en fluorine.

Des dispositions sur lesquelles je ne puis entrer ici (1) rendent les *indications indépendantes de la distance du corps chaud et de ses dimensions.*

BIBLIOGRAPHIE

Traité de Chimie minérale, publié sous la direction de **Henri MOISSAN**, membre de l'Institut. — 1er fascicule du tome 1er : *Métalloïdes;* 1er fascicule du tome 3 : *Métaux.* — Masson et Cie, éditeurs.

Depuis quelque temps, dans les laboratoires, la question à l'ordre du jour est l'apparition des premiers volumes du *Traité de Chimie minérale* de M. Moissan. Cet ouvrage, en effet, vient de combler une lacune importante de notre littérature nationale chimique.

Jusqu'ici, comme traités de chimie minérale d'ensemble, nous ne possédions en effet que des traités élémentaires, très satisfaisants sans doute au point de vue pédagogique, mais totalement insuffisants quand il s'agissait de recherches originales et d'enseignement supérieur. Pour parer à cet inconvénient, les chimistes avaient à leur disposition les ouvrages classiques de Dammer, de Gmelin-Kraut, de Graham Otto, etc. Ces livres, outre qu'ils exigeaient une certaine connaissance des langues étrangères, possédaient naturellement à notre point de vue les défauts inhérents à leur origine. Tout en étant aussi complets que possible et très scrupuleusement rédigés, ils se présentaient peut-être sous un aspect un peu trop touffu et défavorable à la lecture et à l'assimi-

(1) Voir *Comptes rendus de l'Académie* (28 avril 1902), La mesure des hautes températures et la loi de Stéfan; *Annales de Physique et de Chimie* (mars 1903), Détermination des points d'ébullition du cuivre et du zinc.

lation de leur contenu. Il était bon sans doute que le génie français vînt apporter ses qualités de clarté, de précision et de « présentation » à une œuvre semblable et la rendît plus facile à lire et moins aride à assimiler. De plus, il était utile de fixer l'état actuel de la chimie minérale, actuellement en voie de transformation, et de réunir, dans un traité, les résultats des découvertes anciennes et récentes.

C'est ce qu'a pensé M. Moissan, le maître incontesté de la chimie minérale en France, qui était tout indiqué pour grouper autour de lui les collaborateurs nécessaires à l'édification du monument qu'il projetait d'élever à sa science favorite, et pour obtenir de ces mêmes disciples le grand effort qui permit de mener à bien cette rude tâche dans un temps suffisamment court, pour ne pas nuire à l'homogénéité de l'ouvrage.

Bien que M. Moissan nous ait fait l'honneur de nous comprendre au nombre de ces collaborateurs, nous n'éprouvons, au fond, aucun embarras à faire l'éloge du nouveau traité de chimie minérale, qui compte, en effet, des rédacteurs assez connus et assez éminents pour que notre faible part personnelle ne puisse augmenter en aucune façon la valeur et le mérite de l'œuvre.

Le *Traité de Chimie minérale* de M. Moissan doit former 5 volumes dont deux sont consacrés à l'étude des métalloïdes et trois à l'étude des métaux. Pour la rapidité de la publication, chaque volume sera divisé en deux fascicules. Les deux premiers livres, qui viennent de paraître, constituent le 1er fascicule des métalloïdes et le 1er fascicule des métaux. On y trouvera, à côté de l'étude particulière de divers éléments et de leurs composés, divers articles d'ensemble résumant l'état de telle ou telle partie de la chimie et l'exposé de quelques questions industrielles au point de vue de leurs généralités et du rôle que peuvent y jouer les réactions chimiques sans empiéter sur le terrain de la technologie.

Nous donnons ci-dessous la liste des divers éléments étudiés ainsi que le nom de leurs rédacteurs :

Hydrogène, hélium, oxygène (Sabatier) ; fluor (Moissan) ; chlore et brome (H. Gautier) ; iode (Lebeau) ; soufre (Auger) ; sélénium (Fonzes-Diacon) ; tellure (Metzner) ; pour le 1er fascicule des métalloïdes.

Césium, rubidium (Chabrié) ; potassium (de Forcrand) ; ammonium (Hébert) ; sodium (Thomas) ; lithium (Lebeau) ; calcium, strontium, baryum (Copaux) ; pour le 1er fascicule des métaux.

Comme articles d'ensemble, on trouvera la classification des corps simples, rédigée par M. Moissan, et les généralités sur la

famille du fluor et sur celle des métaux alcalins, écrites respectivement par MM. Lebeau et Chabrié.

Les questions industrielles exposées sont celles du chlore, de l'acide sulfurique, des composés du potassium et de la soude, présentées par M. Chabrié ; et celle de l'ammoniaque et des sels ammoniacaux, par M. Lindet. Enfin, un chapitre spécial sur l'acidimétrie et l'alcalimétrie est dû à la plume autorisée de M. Engel.

Le nouvel ouvrage, tel qu'il est conçu, évite, tout à la fois, la sécheresse d'une longue compilation et les descriptions inutiles, présente un exposé bien compréhensible à tous les chimistes et donne en même temps une bibliographie très soignée et aussi complète que possible. C'est pour les savants, les industriels et les professeurs, pour tous ceux qui s'occupent de travaux de laboratoire et d'enseignement supérieur, qu'il a été écrit.

En terminant ce compte rendu, qui ne donne qu'une faible idée du mérite et de la grandeur de l'œuvre, nous devons une mention spéciale à M. Marcel Guichard, qui a assumé la tâche ingrate et minutieuse de secrétaire de la rédaction, et aux éditeurs, qui ont su donner à l'ouvrage une forme tout à la fois pratique et élégante.

A. HÉBERT.

20 Juin 1904 3e série. t. XXXI-XXXII, n° 12

JUL 11 1904

BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

COMPRENANT

LE PROCÈS-VERBAL DES SÉANCES, LES MÉMOIRES

PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ

L'ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

PUBLIÉS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER

LA REVUE DES BREVETS, ETC.

COMMISSION D'IMPRESSION :

MM. G. ANDRÉ, V. AUGER, A. BÉHAL, G. BERTRAND, A. GAUTIER, M. HANRIOT, H. MOISSAN.

RÉDACTEURS :

MM. P. ADAM, V. AUGER, BLAISE, L. BOURGEOIS, L. BOUVEAULT, BURCKER, COPAUX, A. CORVISY, M. DELACRE, DESGREZ, J. DUPONT, FERNBACH, FREUNDLER, HÉBERT, LAMBLING, LESPIEAU, MARQUIS, F. REVERDIN, TH. SCHNEIDER, SIMON, VALEUR, VÈZES, WAHL, ED. WILLM.

Secrétaire de la rédaction : M. BÉHAL.

Ce numéro contient :

Procès-verbaux et Mémoires..... Tome XXXI, p. 705 à 768
Analyse des Travaux étrangers..... Tome XXXII, p. 705 à 752

Le *Bulletin* paraît en deux parties : **Mémoires — Travaux étrangers**, destinées à être, en fin d'année, classées et reliées séparément. Il est servi gratuitement à tous les membres de la Société.

Les personnes étrangères à la Société peuvent s'abonner aux prix suivants :

UN AN : Paris, 30 fr. — Départements, 32 fr. — Union postale, 33 fr.

Périodicité bi-mensuelle (5 et 20 de chaque mois).

Les abonnements peuvent être pris aux bureaux de la Société, 8, rue Favart.

PARIS

MASSON ET Cie, EDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, Boulevard Saint-Germain (6e)

1904

JOURNAL DE CHIMIE PHYSIQUE

A la suite d'un arrangement passé avec l'Editeur « Journal de Chimie physique », le prix de l'abonnem à ce recueil a été réduit de 25 fr. à 22 fr. par volu pour les Membres de la Société Chimique.

Pour être mises au bénéfice de ce prix réduit, demandes d'abonnement doivent être adressées DIRECTE à l'Administration du « Journal de Chimie physique 4, rue du Vieux-Collège, à Genève, accompagnées d mandat-postal de 22 fr. et d'une bande justificative « Bulletin de la Société Chimique » de l'année coura

---

GRANDS PRIX

PARIS 1889 & 1900

DE LAIRE & C

92, Rue Saint-Charles, PARIS

PRODUITS DE CHIMIE ORGANIQUE

USINES

92, Rue Saint-Charles et Quai des Moulineaux, 47

(PARIS) — (ISSY)

INSTRUMENTS DE PRÉCISION EN VER

CONSTRUCTEUR

G. BERLEMONT, 11, rue Cujas — Paris.

Chargé des Cours au Travail du Verre à l'École de Physique et de Chimie et à la Faculté des Sciences de Paris.

NSTALLATION TECHNIQUE DE LABORATOIRES SCIENTIFIQUES ET INDUSTRIEL

VERRERIE, TERRE, GRÈS, PORCELAINE, CHAUFFAGE Téléphone

SOMMAIRE DU N° 12

Pages.

Extraits des procès-verbaux des séances..... 706

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

BOUVEAULT (L.) et G. BLANC. Préparation d'alcools primaires saturés au moyen des acides correspondants..... 748

BOUCHET (André) et Joseph PETIT. Sur la dissolution électrolytique du platine..... 738

BOUCHET (André) et Joseph PETIT. Sur l'électrolyse des cyanures..... 742

BOUCHET (André) et Joseph PETIT. Sur la formation électrolytique des cyanures complexes... 744

GRIGNARD (V.). Action des combinaisons organomagnésiennes sur leurs dérivés carboxylés. Nouvelle méthode de synthèse d'alcools tertiaires..... 751

LOEQUIN (René). Sur la préparation des éthers acétylacétiques α-monosubstitués..... 757

LOEQUIN (René). Sur les pyrazolones dérivant des éthers acétylacétiques α-monosubstitués.... 760

MOISSAN (Henri). Description d'un nouvel appareil pour la préparation des gaz purs..... 714

MOISSAN (Henri). Action d'une trace d'eau sur la décomposition des hydrures alcalins par l'acétylène..... 720

MOISSAN (Henri). Sur la température d'inflammation et sur la combustion lente du soufre dans l'air et dans l'oxygène..... 723

MOISSAN (Henri). Sur le dosage de l'argon dans l'air atmosphérique..... 729

MOISSAN (Henri) et A. RIGAUT. Nouvelle préparation de l'argon..... 735

VIGNON (Léo). Limite de copulation du diazobenzène et du phénol..... 764

VIGNON (Léo) et A. SIMONET. Action du chlorure de diazobenzène sur la diphénylamine..... 762

EXTRAITS DES MÉMOIRES FRANÇAIS.

DEHERAIN (E.) et L. MASSOL. Etudes sur les microbes nitrificateurs..... 767

DE FORCRAND (Ed.). Sur les fluochlorures, les fluobromures et les fluoiodures des métaux alcalino-terreux..... 768

FERNBACH (A.) et WOLFF. Recherches sur la coagulation de l'amidon..... 766

VIENT DE PARAITRE :

La deuxième partie de la table du **Bulletin de la Société chimique** de 1889 à 1898 (1171 pages), rédigée par Th. SCHNEIDER, ancien Secrétaire de la Rédaction du *Bulletin de la Société chimique.*

PRIX . . . . . **30 francs**

Pour les deux tables.

En vente chez MASSON ET Cie, Éditeurs.

SUITE DU SOMMAIRE

ANALYSE DES TRAVAUX ÉTRANGERS.

Chimie générale.

BELL (J. M.). Influence des sels de fer dans les expériences voltamétriques.....
FERNEKES (Gustave). Action des amalgames de sodium et de potassium sur diverses solutions aqueuses.....
FORSTER (E. L. C.). Vitesse de formation des iodates dans les solutions alcalines d'iode.....
KABLOUKOF (I. A.), S. SOLOMONOF et A. GALINE. Sur la tension et la composition des vapeurs des dissolutions dans l'alcool aqueux.....
KONOVALOF (D. P.). Sur la neutralisation des acides par l'ammoniaque.....

Chimie minérale.

JORDIS (Ed.) et H. KANTER. Contribution à la connaissance des silicates (III).....
JORDIS (Ed.) et H. KANTER. Contribution à la connaissance des silicates (II).....
LOTTERMOSER (A.). Sur l'argent colloïdal.....
MEYER (R. J.) et F. WENDEL. Nitrates doubles d'uranyle.....
ORLOF (N. A.). Sur quelques sels basiques de l'uranium tétratomique.....
WITT (O. N.) et K. LUDWIG. Sur la préparation de l'azotite de baryum; réponse à M. V. Meyerhoffer.....

Chimie organique.

AUWERS et O. SCHŒRTER. Contribution à l'étude du p.-oxytriphénylcarbinol et de ses dérivés.
BAEYER (A.) et V. VILLIGER. Dibenzalacétone et triphénylméthane.....

MASSON ET Cie, ÉDITEURS, 120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN, PARIS

Vient de paraître :

ENROULEMENTS D'INDUITS

A COURANT CONTINU

Théorie élémentaire et règles de bobinages

PAR

E.-J. BRUNSWICK ET ALIAMET

Ingénieurs-électriciens.

Un vol. petit in-8° (61 fig.) de *l'Encyclopédie scientifique des Aide-Mémoire*

Broché..... **2 fr. 50** | Cartonné toile..... **3 fr.**

L'étude méthodique des enroulements a déjà fait l'objet d'importants chapitres des ouvrages d'ensemble les plus réputés concernant la construction des dynamos à courant continu.

Les auteurs, en rédigeant ce fascicule, ont cherché, en s'inspirant des meilleurs travaux, à présenter un résumé succinct des principes essentiels de la théorie des enroulements pour en faciliter l'étude complète dans les ouvrages de fond.

Les six chapitres du volume traitent successivement des généralités relatives aux enroulements, de leur classification, de l'établissement des notations les concernant, de la préparation des schémas et des propriétés de divers genres d'enroulements.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 27 MAI 1904.

Présidence de M. HALLER, *président.*

Le procès-verbal de la précédente séance, mis aux voix, est adopté.

Sont nommés membres non résidents :

M. le baron PREVOST, à Draguignan (Var), présenté par MM. DUPONT et CHARABOT;

M. DE MALLMANN (René), licencié ès sciences, 92, boulevard Flandrin, présenté par MM. HALLER et Robert PADOW.

Sont proposés pour être membres non résidents :

M. BOUSQUET (Pierre), pharmacien de 1re classe, 7, rue de la Corniche, à Nice, présenté par MM. LEBEAU et BÉHAL;

M. PAILLÉE (Raphaël), pharmacien-chimiste de 1re classe, à Saint-Brésin-les-Pins (Loire-Inférieure), présenté par MM. BÉHAL et CARRÉ.

La Société a reçu pour la bibliothèque :

Traité d'électrochimie, par Max Le Blanc (traduit avec l'autorisation de l'auteur, sur la 3e édition allemande, par M. Charles Marie);

Den kemiske sammensætning af fæces ved en forskellig Fode, par le Dr Med. N. P. Schierbeck;

Om de Inogle gronlandske mineralier indeholdte luftarter, par Julius Thomsen;

Spectra from the Wehnelt Interrupter, par Hardy W. Morse;

La *Revue générale de chimie pure et appliquée*, de Jaubert;

Les *Annales de la brasserie et de la distillerie*, de Fernbach.

M. Wahl expose les recherches entreprises en collaboration avec M. Bouveault sur la préparation des éthers nitrosoacétiques.

On obtient ces éthers en nitrosant les éthers acétylacétiques par le sulfate de nitrosyle en milieu sulfurique.

Le *nitrosoacétate d'éthyle* formé d'après la réaction

$$CH^3\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}COOC^2H^5 + NOOH = CH^3\text{-}CO^2H + \begin{matrix} CH\text{-}CO^2C^2H^5 \\ \| \\ NOH \end{matrix}$$

est un liquide incolore bouillant à 110-115° sous 15 mm. et cristallisant aussitôt; après purification il f. à 35°. Cramer (*D. ch. G.*, t. **25**, p. 715) a décrit le nitrosoacétate d'éthyle comme un liquide ne cristallisant pas et ne distillant pas.

Le *nitrosoacétate de méthyle* fond à 55°, le *nitrosoacétate d'isobutyle* bout à 117-118° sous 10 mm.

Ces éthers permettent de préparer les éthers glyoxyliques encore inconnus jusqu'ici, en saponifiant le groupement oxime par l'acide nitreux. Le *glyoxylate d'isobutyle* est un liquide jaune, éb. 75-80°, à odeur forte d'aldéhyde, réduisant la liqueur d'argent et se combinant à l'eau en se décolorant. Sa *semicarbazone* f. à 214-215°. Il se forme en même temps un peu d'acide glyoxylique caractérisé par sa semicarbazone f. à 240°.

M. Freundler expose les divers processus qui permettent de passer des azoïques et des hydrazoïques ortho substitués aux dérivés indazyliques.

Dans le cas des alcools azoïques notamment, la transformation s'effectue avec la plus grande facilité :

$$C^6H^4\begin{matrix} N{=}N\text{-}R \\ CH^2OH \end{matrix} = H^2O + C^6H^4\begin{matrix} N \\ | \\ CH \end{matrix}\!\!>\!N\text{-}R.$$

Les éthers oxydes et les acétates correspondants subissent une décomposition analogue (élimination d'alcool ou d'acide acétique); toutefois, la réaction s'effectue à une température beaucoup plus élevée.

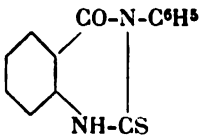
Les aldéhydes hydrazoïques fournissent aussi des indazols par un mécanisme inverse du précédent :

$$C^6H^4\begin{matrix} NH\text{-}NH\text{-}R \\ CHO \end{matrix} = C^6H^4\begin{matrix} N \\ | \\ CH \end{matrix}\!\!>\!NR + H^2O.$$

Cette tendance à la formation du noyau indazylique laisse sup-

poser que ce dernier pourrait exister dans la molécule de certains produits naturels.

M. Freundler propose de doser et de caractériser l'anthranilate de méthyle (après entraînement en solution carbonatée) en le chauffant à 100° avec de l'isosulfocyanate de phényle en excès On obtient dans ces conditions de la *cétothiotétrahydrophénylquinazoline* déjà décrite par M. Coy :



Celle-ci est suffisamment insoluble dans l'alcool froid pour servir au dosage de l'anthranilate.

Cette méthode a permis à l'auteur de contrôler les expériences de M. Schmidt ayant trait à la formation de l'anthranilate par chauffage de l'acide isatoïque avec de l'alcool méthylique à 150°.

Le fait précédent avait été mis en doute il y a quelques années; les recherches décrites ici en établissent l'exactitude absolue.

MM. Kling et Viard proposent un procédé de différenciation des alcools primaires, secondaires et tertiaires basé sur leur inégale résistance vis-à-vis de la chaleur. La détermination de leur densité de vapeur permettra donc de faire cette diagnose.

M. Locquin expose les procédés de réduction qui lui ont permis d'obtenir des dérivés α-aminés (éthers ou acides) en partant des dérivés α-isonitrosés correspondants.

La réduction peut être effectuée à l'aide de l'amalgame de sodium ou mieux de l'amalgame d'aluminium.

L'auteur a fait porter principalement ses essais sur l'*α-isonitroso-isocaproate d'éthyle* $(CH^3)^2$-CH-CH^2-C(=NOH)-$CO^2C^2H^5$ dérivant de l'action des cristaux des chambres de plomb sur l'isobutylacétylacétate d'éthyle. L'hydrogénation de cette oxime de constitution nettement définie lui a fourni directement — outre une petite quantité (environ 6 0 0) d'*α-oxyisocaproate d'éthyle* bouillant à 82° sous 10 mm. — l'éther éthylique de l'acide α-aminoisocaproïque et ce dernier acide lui-même.

L'*α-amino-isocaproate d'éthyle* se forme avec un rendement de 22 0,0 et bout à 94° sous 16 mm. Son *urée* fond à 92-93°. Il se

condense spontanément à froid pour donner la *di-isobutyl-3.6-diaci-2.5-pipérazine*, qui fond à 265° corr.

Quant à l'*acide α-amino-isocaproïque* (que certains auteurs ont déjà préparé en partant de l'aldéhyde valérique ordinaire, matière première de constitution incertaine), on l'obtient *rigoureusement pur* par la réduction du dérivé nitrosé correspondant. Il fond vers 290° corr. en se décomposant. Ses dérivés benzoylé et benzènesulfoné fondent *avec la plus grande netteté*, le premier à 139-140° corr. et le second à 145-146° corr., données beaucoup plus précises que celles relatées récemment par M. E. Fischer.

M. Lauth adresse à la Société un mémoire intitulé : *Colorants du triphénylméthane solides aux alcalis*. Ce mémoire a fait l'objet d'un pli cacheté (n° 168) déposé à la Société chimique le 1er juin 1902.

M. Em. Campagne envoie pour le *Bulletin* un mémoire *sur le dosage volumétrique du vanadium et du chrome coexistant en solution*.

M. Georges Baugé adresse à la Société un mémoire *sur un tartrate chromeux cristallisé*.

MM. A. Haller et A. Guyot adressent un mémoire intitulé : *Synthèses dans la série anthracénique*.

Société chimique de Paris. — Section de Toulouse.

SÉANCE DU 29 AVRIL 1904.

Présidence de M. de Rey-Pailhade

M. de Rey-Pailhade, dans une note préliminaire sur le philothion, signale une cause d'erreur dans l'étude de l'action du soufre sur les matières albuminoïdes.

L'albumine d'œuf de poule, le tissu musculaire des animaux et des poissons, certaines graines en germination dégagent de notables quantités d'hydrogène sulfuré, quand on les chauffe à 100° sans soufre.

Les conditions d'acidité ou d'alcalinité du milieu influent beaucoup sur les résultats.

Il semble que toutes les expériences soient à refaire en les précisant avec beaucoup d'exactitude. Tout tissu extrait récemment d'un être vivant qui, broyé avec du soufre, ne dégage pas H^2S à la température de 40-45°, ne renferme pas de philothion. Les résultats obtenus à des températures supérieures ne s'appliquent pas au philothion.

MM. Paul Sabatier et J. B. Senderens ont appliqué aux homologues de l'aniline leur méthode d'hydrogénation directe par le nickel réduit, au voisinage de 180°. La fixation de H^6 se fait facilement sans aucune formation accessoire appréciable avec l'éthylaniline et la diéthylaniline : on arrive ainsi avec un bon rendement aux amines $NH(C^2H^5)C^6H^{11}$ bouillant à 164°, et $N(C^2H^5)^2C^6H^{11}$ bouillant vers 193°. La réaction est également assez aisée avec la diméthylaniline qui fournit l'amine $N(CH^3)^2C^6H^{11}$, bouillant à 165°. La méthylaniline donne de même, mais beaucoup plus difficilement l'amine $NH(CH^3)C^6H^{11}$ bouillant vers 155°.

Avec les toluidines, la fixation de H^6 a lieu, mais est difficile à accomplir, et elle donne lieu à des complications analogues a celles qu'a fournies l'aniline, c'est-à-dire à la production d'amines secondaires de point d'ébullition élevé qui accompagnent les hexahydrotoluidines.

M. Jos indique par quelle méthode il a entrepris l'étude quantitative de la fonction oxydase chez certains sels minéraux dissous. La difficulté initiale consiste, étant donné un système liquide, à mesurer la vitesse de l'oxydation au sein du liquide par la vitesse avec laquelle il absorbe l'oxygène de l'air. Celle-ci n'acquiert une valeur définie pour le système considéré, que si l'on réussit, par un renouvellement assez rapide des surfaces, à maintenir constamment le liquide saturé d'oxygène dissous. Cette condition remplie, si l'on suit l'absorption de l'oxygène avec le temps, on obtient des courbes très concordantes et la vitesse d'absorption à l'origine est caractéristique du système.

MM. Paul Sabatier et Alph. Mailhe ont poursuivi la synthèse d'alcools dans la série du cyclohexane, par la méthode de Grignard. Une première série, dont ils ont déjà entretenu la Société, comprend les alcools engendrés par la cyclohexanone sur les divers composés halogénés organo-magnésiens issus d'alcools gras

ou aromatiques. On arrive ainsi aux alcools tertiaires de formule générale $C^6H^{10}(OH)R_{11}$.

Méthylcyclohexanol, fond à 12°, bout sous 20 mm. à.....	68°
Éthylcyclohexanol, fond à 33°, bout sous 20 mm. à.....	76
Propylcyclohexanol, fond à 33°, bout sous 20 mm. à.....	85
Isobutylcyclohexanol, bout sous 20 mm. à.....	102
Isoamylcyclohexanol, bout sous 20 mm. à.....	115
Phénylcyclohexanol, fond à 61°, bout sous 20 mm. à.....	153
Benzylcyclohexanol, fond à 33°, bout sous 20 mm. à.....	150
Paracrésylcyclohexanol, fond vers 0°, bout sous 20 mm. à.	151

Les auteurs ont préparé les carbures éthyléniques qui proviennent de ces divers alcools par déshydratation.

Une deuxième série comprend les alcools engendrés par la réaction d'aldéhydes ou de cétones grasses ou aromatiques sur le dérivé organomagnésien issu du chlorocyclohexane. On arrive ainsi à des alcools de formule générale $RR'.COH.C^6H^{11}$. Parmi les alcools déjà isolés dans cette classe, les auteurs citent, à côté du méthylcyclohexylcarbinol, que M. Bouveault avait déjà préparé à partir de l'éthanal, le diméthylcyclohexylcarbinol (issu de la propanone), qui bout à 96° sous 20 mm.; le phénylcyclohexylcarbinol (issu du benzylal), qui fond à 40° et bout à 168° sous 20 mm., dont le carbure éthylénique est identique à celui du benzylcyclohexanol$_{11}$; enfin le cyclohexylcyclohexanol$_{11}$ (issu de la cyclohexanone), qui fond à 51° et bout à 148° sous 20 mm. Ils poursuivent des synthèses similaires.

Société chimique de Paris. — Section de Nancy.

SÉANCE DU 4 MAI 1904.

Présidence de M. GUNTZ, *président.*

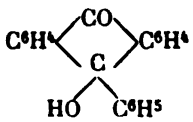
MM. P. Th. MULLER et Ed. BAUER ont appliqué leur méthode optique différentielle de diagnose des pseudo-acides à l'acide cacodylique dont le caractère normal était contesté par Zawidzki (*D. ch. G.*, 1903, t. 36, p. 3325).

La comparaison des réfractions moléculaires de l'acide et de son

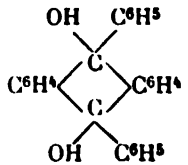
sel de sodium montre que l'acide cacodylique est tout à fait normal, d'accord avec la méthode électrochimique de Hantzsch (*D. ch. G.*, 1904, t. 37, p. 1076).

M. Guyot communique les résultats d'un travail fait en collaboration avec M. A. Haller sur les produits de condensation du bromure de phénylmagnésium et de l'anthraquinone.

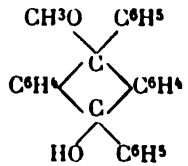
Cette condensation s'effectue en deux phases : lorsque l'anthraquinone est en large excès vis-à-vis de la combinaison organomagnésienne, un seul groupe -CO- de la quinone entre en réaction et l'on obtient, après décomposition par l'eau, le phényloxanthranol :



Lorsque l'anthraquinone est au contraire en quantité insuffisante, les deux groupes -CO- prennent part à la réaction et l'on obtient le dihydrure d'anthracène γ-dihydroxylé-γ-diphénylé symétrique (F. vers 247°) :



Ce composé s'obtient encore par condensation du bromure de phénylmagnésium avec le phényloxanthranol, résultat qui était du reste facile à prévoir puisque la formation de l'oxanthranol précède la formation du diol dans l'action du bromure de phénylmagnésium sur l'anthraquinone. En remplaçant dans cette préparation le phényloxanthranol par son éther méthylique, on obtient avec un rendement presque théorique l'éther monométhylique du diol (F. vers 274°) :

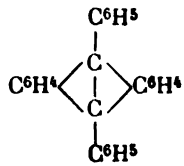


Le diol, son éther monométhylique et son éther dichlorhydrique décrits plus loin se dissolvent dans l'acide sulfurique concentré en

bleu indigo intense. On sait que le phényloxanthranol, son éther méthylique et son éther chlorhydrique se dissolvent en rouge fuschine dans le même réactif.

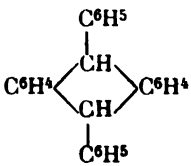
L'éther dichlorhydrique du diol (F. vers 178°, en se décomp.) se précipite en feuillets blancs, nacrés lorsqu'on ajoute de l'acide chlorhydrique concentré à une solution bouillante du diol ou de son éther méthylique dans l'acide acétique cristallisable.

Le diol, son éther monométhylique et son éther dichlorhydrique se transforment facilement sous l'influence des réducteurs en un nouveau carbure jaune, fondant vers 230°, dont les solutions présentent une fluorescence bleue de toute beauté, le diphényl-anthracène :



L'éther dichlorhydrique, en particulier, manifeste une tendance extrême à se transformer en diphénylanthracène par perte de Cl^2. C'est donc un agent oxydant et chlorurant énergique qui réagit vivement sur un grand nombre de composés.

Enfin, l'amalgame de sodium transforme le diphénylanthracène en dihydrure correspondant



Oxydés en milieu acétique par $K^2Cr^2O^7$, le diphénylanthracène et son hydrure régénèrent le diol primitif.

M. Guyot termine cette communication par quelques réflexions sur les causes de la fluorescence dans la série anthracénique.

M. Blaise communique la suite de ses recherches sur les allyl- et propényl-cétones.

Société chimique de Paris. — Section de Lyon.

SÉANCE DU 13 MAI 1904.

Présidence de M. L. VIGNON.

MM. Léo VIGNON et SIMONET ont préparé le composé diazoaminé correspondant à l'action du chlorure de diazobenzène sur la diphénylamine en additionnant un mélange d'une molécule d'aniline, une molécule de diphénylamine et une molécule de HCl, en solution alcoolique, d'une molécule NO^2Na en solution aqueuse. La température du mélange étant comprise entre 18-20°, on laisse la réaction s'effectuer pendant 15 minutes puis on l'arrête en ajoutant 1 vol. 1/2 d'eau glacée ; on a :

$$C^6H^5.NH^2 + (C^6H^5)^2NH + NO^2Na + HCl$$
$$= C^6H^5\text{-}N{=}N\text{-}N\begin{matrix}C^6H^5\\C^6H^5\end{matrix} + NaCl + 2H^2O.$$

On recueille un précipité jaune cristallin, qui est purifié par plusieurs dissolutions dans l'alcool et précipitations fractionnées par l'eau.

Le corps purifié possède les réactions des diazoamidés : sa composition correspond à la formule $(C^6H^5)^3N^3$; par chauffage avec les acides il perd N^2 en donnant de la diphénylamine et du phénol.

La méthode décrite pour la préparation du phényldiazoamidobenzène s'applique à toute une série de diazoamidés nouveaux dérivés de la diphénylamine et des bases analogues.

M. JUILLARD décrit les produits d'addition des deux dinitrodiphénylamines connues de Witt et Nietzki (dipara ou 4.10 et orthopara ou 2.10) avec le toluène et le xylène ; le plus caractéristique est fourni par la p.-p.-dinitrodiphénylamine cristallisée du toluène bouillant ; ce sont de longues aiguilles orangées qui perdent peu à peu à 60° le toluène et reprennent finalement la couleur jaune citron du dinitro primitif. Les autres nitrodiphénylamines en position para et ortho examinées jusqu'ici (mono, dinitro, trinitro, tétranitro et hexanitrodiphénylamines) ne possèdent pas cette propriété et cristallisent dans le toluène ou le xylène sans se combiner à ces carbures.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 133. — Description d'un nouvel appareil pour la préparation des gaz purs; par M. Henri MOISSAN.

Tous les chimistes savent combien la préparation des gaz purs est longue et délicate. Cette préparation est le plus souvent très difficile, parfois même impossible par suite des réactions ou de la forme même des appareils employés. Nous donnerons dans cette note la description d'un appareil très simple qui permet d'obtenir rapidement la plupart des gaz dans un grand état de pureté.

I. — Dessiccation des gaz. — Lorsque nous voulons dessécher un gaz, nous employons soit des flacons à plusieurs tubulures, soit des éprouvettes desséchantes qui contiennent des matières avides d'eau : ponce poreuse mouillée d'acide sulfurique, chlorure de calcium fondu ou poreux, chaux vive, etc. Toutes ces matières sont imprégnées d'air, parfois même de différents gaz. Elles donnent souvent naissance à des réactions secondaires produisant des impuretés : telle l'attaque lente du caoutchouc des appareils par l'acide sulfurique froid qui produit un dégagement continu de gaz acide sulfureux. De plus, les bouchons de liège ou de caoutchouc ne perdent que lentement l'humidité qu'ils contiennent.

Description d'un appareil servant à la dessiccation des gaz. — Pour toutes ces raisons, nous avons remplacé cet ensemble volumineux de flacons et d'éprouvettes par deux petits appareils en verre d'un très petit volume (*fig.* 1).

Le premier *a*, de 30 cc., a la forme d'un cylindre fermé a ses deux extrémités ; il porte, à la partie supérieure, deux tubes soudés, l'un plongeant jusqu'au fond de l'appareil, et l'autre débouchant dans l'espace annulaire.

Le second tube *b*, qui va faire suite au premier, est un tube en U de 15 cc., portant sur l'une de ses branches quatre boules de moyenne grandeur et, sur l'autre, deux plus petites. Cette série de parties cylindriques et de sphères a pour but de changer à chaque instant la vitesse du gaz, de le mélanger et de le forcer à s'étaler sur la paroi de verre refroidie. Ces deux appareils sont placés dans des vases de Dewar remplis de liquides réfrigérants à

des températures qui varient de — 30° à — 200°. Nous utilisons pour dessécher les gaz, au moyen de cet appareil, le procédé purement physique de la condensation de l'eau à très basse température (1).

Nous nous sommes assuré d'abord que, lorsqu'un gaz saturé d'humidité traversait cet appareil avec la vitesse de 1 lit. en 10 minutes, toute la vapeur d'eau était retenue à la température de — 50°. Une série de tubes desséchants, pesés au préalable, n'augmentaient pas de poids lorsqu'ils étaient traversés par un volume de 3 lit. d'air ainsi desséché. En réalité, le gaz renferme encore une trace d'eau qui correspond à la tension de vapeur de la glace à — 50°. Mais, pour nous autres chimistes, cette petite quantité est certainement plus faible que celle que peut nous fournir le verre ordinaire et les bouchons employés dans la plupart de nos expériences.

Si nous voulons une autre preuve de la dessiccation suffisamment grande de ces gaz, nous la trouverons dans l'expérience suivante : de l'air saturé d'humidité est lentement desséché dans notre appareil à des températures décroissantes de — 10°, — 20°, — 30°, — 40°, — 50°, — 80° et — 100°; c'est à peine si à la température de — 30° le gaz qui a traversé nos deux tubes fournit encore une trace de fumée perceptible avec le fluorure de bore. L'appareil que nous proposons nous fournit donc une véritable dessiccation physique sans adjonction de réactifs ou de matières poreuses pouvant amener nombre d'impuretés.

Lorsque l'on veut dessécher un courant de gaz assez rapide, il faut augmenter la longueur de l'appareil dessiccateur, ou mieux le faire construire en métal : platine ou laiton. Dans ce cas, le refroidissement se faisant plus vite à cause de la bonne conductibilité du métal, la dessiccation est aussi complète que possible.

II. Purification des gaz. — Jusqu'ici, pour purifier les gaz, on s'était contenté, le plus souvent, d'obtenir un dégagement très long, de façon à chasser, autant que possible, l'air des appareils, le plus souvent très volumineux. Cette méthode peut fournir des résultats approchés lorsqu'il s'agit de gaz assez lourds comme le chlore et l'acide carbonique, qui repoussent devant eux l'air con-

(1) En 1899 nous avions déjà eu l'occasion d'indiquer cette méthode, soit pour séparer le fluor de l'acide fluorhydrique, soit pour dessécher les gaz (*Bull. Soc. chim.*, 1900, t. 23, p. 261). Nous sommes revenu sur le même sujet à propos de l'action de l'acide carbonique complètement desséché sur l'hydrure de potassium (*Bull. Soc. chim.*, 1903, t. 29, p. 449).

tenu dans tout l'appareil. Dans une préparation d'acide carbonique exécutée dans l'appareil classique formé d'un flacon à deux tubulures, d'un flacon laveur et d'une éprouvette à bicarbonate de soude, nous avons trouvé que le quatrième litre de gaz ne renfermait plus que 0,88 d'air atmosphérique. Au contraire, la même expérience, faite avec un gaz léger comme l'ammoniac, nous a donné, pour les huit premiers litres dégagés, les chiffres suivants :

	Air p. 100.		Air p. 100.
Premier litre.....	98.00	Cinquième litre....	4.10
Deuxième litre.....	92.00	Sixième litre.....	1.40
Troisième litre.....	48.00	Septième litre.....	0.93
Quatrième litre.. .	21.10	Huitième litre.....	0.89

Dans tous ces appareils, les tubes de sûreté qui permettent la rentrée de l'air sont aussi l'une des causes qui empêchent d'obtenir des gaz purs. Enfin, même avec des appareils continus, comme ceux de Deville ou de Kipp, on sait que la solubilité de l'oxygène et de l'azote dans les liquides acides que renferment ces appareils amènent des traces d'impuretés.

Le principe de notre appareil est des plus simples. Il consiste à liquéfier le gaz dans un tube de quelques centimètres cubes de volume, puis à le solidifier et à faire le vide dans cet appareil au moyen d'une trompe à mercure. Nous laissons ensuite le corps solide reprendre l'état liquide, puis l'état gazeux et se dégager par un simple retour à la température ordinaire. Si le gaz solidifié est pur, on peut le recueillir dans des flacons pleins de mercure si ce métal n'est pas attaqué. Si le gaz solidifié est impur, par suite d'une préparation défectueuse, on détermine une distillation fractionnée et l'on sépare les produits gazeux qui se dégagent au commencement et à la fin de l'opération. On peut ainsi recueillir le gaz qui se produit lorsque le point d'ébullition est constant.

Description de l'appareil. — Il se compose d'un petit tube cylindrique *c* (*fig.* 1) de verre de 16 cc. fermé à l'extrémité inférieure et laissant passer à la partie supérieure deux tubes, l'un qui plonge dans l'appareil et l'autre qui est soudé à la partie supérieure de l'espace annulaire. Cet appareil, tout en verre, est d'environ 8 cc. à 10 cc. Lorsque l'on veut condenser une grande quantité de gaz on en augmente un peu le volume.

Pour obtenir un gaz pur par cette nouvelle méthode, on dispose l'appareil producteur de gaz comme pour une préparation ordinaire (*fig.* 1 et 2), puis on le fait suivre de nos tubes dessiccateurs

à la suite desquels se trouve un robinet à trois voies qui permet d'envoyer le gaz dans le condensateur ou de le faire se dégager

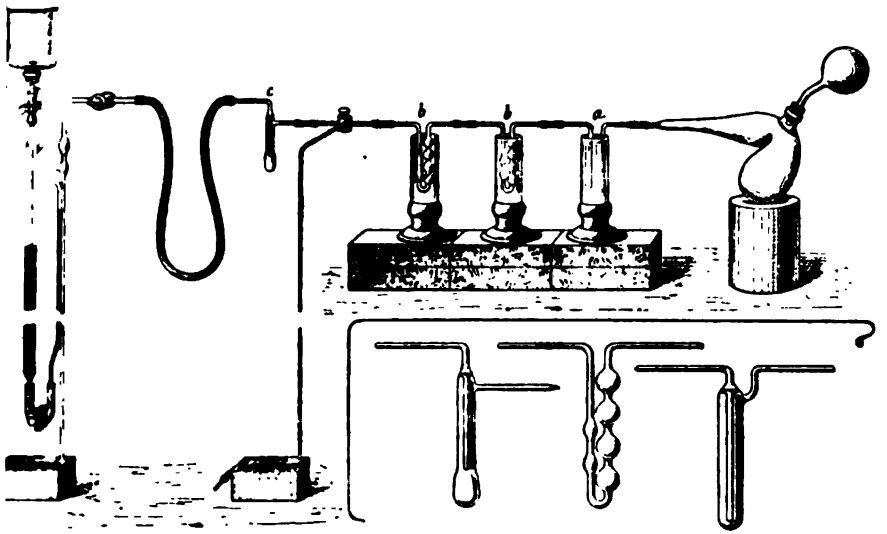


Fig. 1.

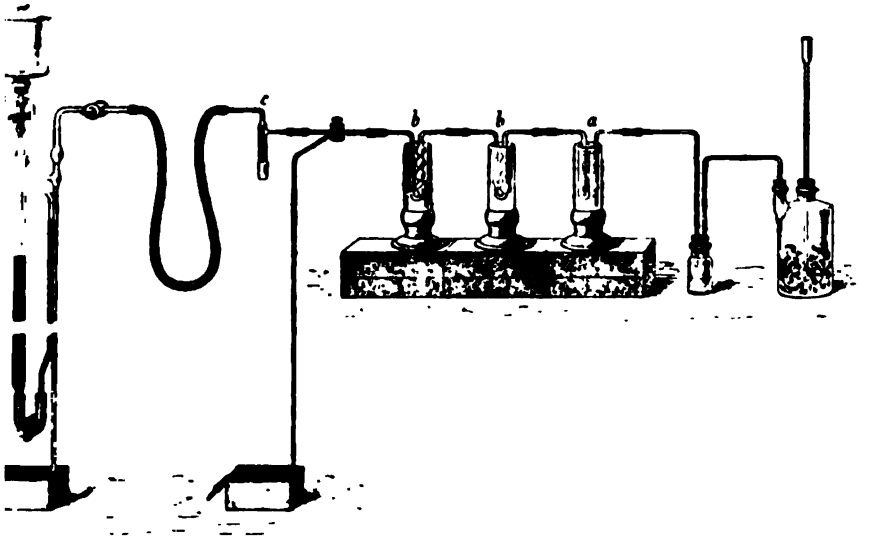


Fig. 2.

sur une petite cuve à mercure par un tube de 80 cm. de hauteur. Notre petit condensateur est relié à une trompe à mercure au

moyen d'un caoutchouc épais. Dans des expériences délicates, nous remplaçons toujours les joints de caoutchouc épais par des tubes de verre ou de plomb réunis à frottement doux au moyen de gomme laque.

Lorsque la quantité de gaz solidifié est assez grande, on peut, vu le petit volume du condensateur, supprimer la trompe et laisser l'appareil s'échauffer lentement au contact de l'air atmosphérique. On laisse perdre les premiers 500 cc. et bientôt on obtient du gaz pur. Dans ce cas, le tube de dégagement fait suite au condensateur.

Par contre, s'il s'agit de recherches très exactes, on devra opérer autrement. Après avoir solidifié le gaz, le vide est fait exactement dans l'appareil, puis on étire et l'on ferme, avec un chalumeau, le tube de verre qui réunit le condensateur à la trompe. Dès lors on n'a plus à craindre la petite quantité d'humidité que peut donner le tube de caoutchouc le mieux desséché. Il est bon aussi, au préalable, de chauffer légèrement le tube abducteur de 80 cc. de hauteur par lequel le gaz doit se dégager sur la cuve à mercure.

Nous indiquerons, comme exemples, les préparations suivantes :

Acide carbonique. — L'acide carbonique est produit, comme d'habitude, par l'action de l'acide chlorhydrique sur le marbre. Il est lavé dans une solution de bicarbonate alcalin, puis purifié au moyen d'une longue colonne de bicarbonate de sodium. Les deux premiers tubes dessiccateurs sont maintenus à une température de — 70° par un mélange d'acétone et d'acide carbonique, puis on refroidit le condensateur dans de l'oxygène liquide à — 182°. Tout l'acide carbonique se solidifie dans ce dernier appareil sous la forme d'une croûte épaisse. On tourne alors le robinet à trois voies, de façon à isoler l'appareil producteur de gaz du condensateur.

Au moyen de la trompe, on fait le vide dans le condensateur (résultat obtenu en quelques instants) jusqu'à ce que le mercure monte de 76 cm. dans le tube abducteur. Lorsque le vide est obtenu, on ferme le robinet de la trompe, on retire le vase de Dewar contenant l'oxygène liquide et, par échauffement, l'acide carbonique ne tarde pas à prendre l'état gazeux et à se dégager. On le recueille dans des flacons bien secs remplis de mercure sec, et si l'on a soin de rincer les flacons avec l'acide carbonique qui se dégage, puis de les remplir à nouveau de mercure sec et de recueillir enfin un échantillon de gaz, on obtient ainsi de l'acide carbonique pur. 47cc,1, traités par une

solution alcaline exempte de gaz, ne laissent dans le tube gradué qu'une bulle presque imperceptible.

Le dégagement d'acide carbonique du condensateur peut être arrêté à volonté en remplaçant le condensateur dans l'oxygène liquide.

Acide iodhydrique. — Ce gaz est préparé par la méthode ordinaire : action de l'iode sur le phosphore en présence de l'eau (*fig.* 1). Nous avons utilisé l'appareil classique de M. Etard. Les deux tubes dessiccateurs *a* et *b* sont maintenus à — 32° et le tube condensateur *c* à — 60°. On obtient dans ce dernier appareil un solide blanc sur lequel on fait le vide avec facilité. Il fond par une élévation de température d'une trentaine de degrés en un liquide incolore qui prend, peu à peu, sous l'action de la lumière, une faible teinte rose. Le gaz qui se dégage par élévation de température est pur, bien qu'il ait été préparé dans un appareil volumineux renfermant un grand excès d'air.

Acide chlorhydrique. — Préparation au moyen de chlorure de sodium fondu et d'acide sulfurique. Les dessiccateurs sont maintenus à — 80°, le condensateur à — 150°. On obtient un solide blanc sur lequel le vide est fait et qui donne ensuite par réchauffement un liquide transparent, puis un gaz entièrement absorbable par l'eau bouillie.

Hydrogène phosphoré. — Ce gaz obtenu par différents procédés est purifié et desséché dans nos premiers tubes, maintenus à une température de — 80° ; puis il est solidifié dans le condensateur, au moyen d'oxygène liquide à — 182°. Après avoir tourné le robinet à trois voies, on fait le vide dans l'appareil ; il reste un solide blanc qui fournit un liquide incolore au-dessous de — 130°. Il suffit ensuite de laisser l'appareil se réchauffer lentement pour obtenir un gaz qui se dégage sur la cuve à mercure sans attaquer ce métal et qui a perdu toute propriété d'être spontanément inflammable au contact de l'air.

Hydrogène sulfuré. — Ce gaz a été préparé par l'action de l'acide sulfurique étendu sur le sulfure de fer. Les tubes dessiccateurs ont été maintenus à — 70° et le condensateur à — 100°. Pendant toute la durée de la condensation, l'hydrogène a traversé l'appareil et s'est dégagé par la trompe à mercure. On a séparé ensuite le condensateur de l'appareil producteur de gaz et l'on a fait le vide dans le condensateur. Il est resté dans cet appareil un solide blanc qui, par élévation de température, fournit un liquide inco-

lore, puis un gaz complètement absorbable par une solution alcaline.

Oxyde azotique. — Préparation au moyen du cuivre et de l'acide azotique étendu (*fig.* 2) (1).

Le premier tube dessiccateur cylindrique *a* était maintenu à — 60°, le second dessiccateur à boules *b* à — 100°; enfin, le condensateur *c* à — 182°. Pendant toute la durée de la préparation, une fois l'expérience mise en marche et lorsque l'air a été à peu près expulsé, nous avons recueilli du gaz azote qui traversait tout l'appareil sans se condenser. Puis, en étudiant les composés solidifiés dans chacun de nos tubes, nous avons reconnu facilement que le premier tube contenait de la glace provenant de l'humidité entraînée par le gaz, le deuxième une petite quantité de protoxyde d'azote solide, provenant de l'action complexe qu'exerce le cuivre sur l'acide nitrique; enfin, notre condensateur renfermait plusieurs centimètres cubes de bioxyde d'azote solide. Ce dernier a été séparé de l'appareil producteur soumis à l'action du vide et, par fusion, puis ébullition, il nous a donné du bioxyde d'azote pur.

Cette dernière expérience nous a donc permis, par des procédés purement physiques, de séparer, dans une réaction gazeuse complexe, l'eau, l'oxyde azoteux, l'oxyde azotique et l'azote.

N° 134. — Action d'une trace d'eau sur la décomposition des hydrures alcalins par l'acétylène; par M. Henri MOISSAN.

En étudiant l'action de l'acide carbonique sur les hydrures alcalins, nous avons démontré que, si cet acide carbonique est séché avec un très grand soin, il ne réagit pas à la température ordinaire sur les hydrures, et que, au contraire, s'il renferme une petite quantité de vapeur d'eau correspondant à la tension de la glace à — 75°, la combinaison se fait instantanément avec production d'un formiate (2). Nous avons étendu ces recherches à une autre réaction, celle de l'acétylène sur les hydrures alcalins, réaction que nous avons indiquée précédemment (3).

(1) Nous avons choisi ce procédé de préparation parce qu'il fournit un gaz impur. M. Berthelot a démontré depuis longtemps que par l'action de l'acide nitrique sur une solution bouillante de sulfate ferreux, on obtient de l'oxyde azotique pur.

(2) H. Moissan, Étude de la combinaison de l'acide carbonique et de l'hydrure de potassium (*Bull. Soc. chim.*, 1903, t. 29, p. 449).

(3) H. Moissan, Préparation des carbures et des acétylures acétyléniques par l'action du gaz acétylène sur les hydrures alcalins et alcalino-terreux (*Bull. Soc. chim.*, 1904, t. 31).

Nous avons démontré que, à la température ordinaire, sous pression réduite, le gaz acétylène réagissait sur les hydrures avec dégagement d'hydrogène et formation d'acétylène acétylénique.

$$2KH + 2C^2H^2 = C^2K^2, C^2H^2 + H^2.$$

Si l'on fait arriver le gaz acétylène sur l'hydrure de potassium ou l'hydrure de sodium à la pression ordinaire, la réaction est assez violente, et, en même temps qu'il se dégage de l'hydrogène, la surface de l'hydrure devient noire, charbonne, et parfois même il se produit une légère incandescence. Le dégagement de chaleur est en effet très grand, et nous nous proposons par la suite, de le déterminer au moyen du calorimètre.

Le gaz acétylène employé dans l'expérience précédente avait été desséché simplement au moyen d'un tube en U rempli de fragments de potasse. Au contraire, si le gaz acétylène est parfaitement desséché, le résultat de l'expérience est tout autre.

Le gaz acétylène, préparé par décomposition du carbure de calcium pur au contact d'un grand excès d'eau bouillie, a été desséché tout d'abord par de la potasse, puis conservé pendant 2 jours, dans une cloche à robinet en présence de potasse refondue avec soin au creuset d'argent. Cette cloche est réunie par un tube de plomb avec un premier tube dessiccateur rempli de bâtons d'acide métaphosphorique nitreux auquel fait suite le tube à hydrure alcalin; les joints ont été faits à la gomme laque et tout l'appareil séché complètement, ainsi que nous l'avons établi dans nos précédentes expériences.

Le vide a été maintenu dans cet appareil au moyen d'une trompe à mercure, et, après 48 heures, en tournant lentement le robinet de la petite cloche de verre contenant l'acétylène, on laissait arriver ce gaz au contact de l'hydrure de potassium.

En soulevant plus ou moins la cloche qui contient le gaz acétylène, on produit dans le tube à hydrure une tension qui peut être mesurée.

On étire ensuite et l'on soude l'extrémité effilée de ce tube; un volume déterminé de gaz acétylène sec se trouve au contact de l'hydrure. Aucune réaction ne se produit à la température ordinaire. On refroidit peu à peu une extrémité du tube dans l'oxygène liquide. Le gaz acétylène se condense aussitôt sous forme d'une neige blanche; on retire le tube du vase qui contient l'oxygène liquide; l'acétylène reprend l'état gazeux, revient plus ou moins rapidement à la température ordinaire, sans produire aucune réaction.

On porte ensuite ce tube scellé dans un bain d'eau dont on élève très lentement la température. On remarque alors qu'une réaction vive se produit, avec incandescence et mise en liberté de carbone qui noircit l'hydrure à la température de + 42°. L'expérience a été répétée plusieurs fois et a toujours donné les mêmes résultats. Entre — 80° et + 42°, l'hydrure n'exerce aucune réaction sur le gaz acétylène sec.

Nous préparons maintenant un tube scellé renfermant l'hydrure et l'acétylène, ainsi que nous l'avons indiqué précédemment, et nous disposons au préalable dans ce tube de verre une petite ampoule contenant quelques milligrammes d'eau et un peu de mercure qui n'agira que par son poids. L'ampoule restant fermée, nous vérifions une fois de plus que le gaz acétylène sec n'a pas d'action sur l'hydrure de potassium. Nous refroidissons l'extrémité inférieure du tube à — 60° et nous brisons l'ampoule. On laisse alors le tube se réchauffer lentement et, 1 ou 2 minutes plus tard, une réaction vive se produit en un point de l'hydrure avec mise en liberté de carbone, puis la décomposition s'étend rapidement à toute la surface du corps solide.

Dans cette expérience, on voit donc la réaction partir d'un point déterminé, puis se propager rapidement de proche en proche et gagner la totalité de l'hydrure.

Ces expériences ont été variées de bien des façons et nous ont donné sans cesse les mêmes résultats. En plaçant, par exemple entre le tube à hydrure et la trompe à mercure, un tube en caoutchouc qui avait été desséché au préalable par un courant d'air sec, on remarque que le gaz acétylène qui a traversé le tube en caoutchouc réagit toujours sur l'hydrure de potassium à la température ordinaire. Cela tient à ce que la dessiccation du caoutchouc est illusoire et que ce corps renferme des quantités variables d'humidité.

Dans une autre expérience faite par un tube scellé, contenant de l'acétylène sec, de l'hydrure de potassium et une ampoule renfermant 3 milligr. d'eau, nous avons remarqué le phénomène suivant : on a cassé l'ampoule lorsque le bas du tube était à — 80° mais par suite du mouvement imprimé au tube, une petite quantité d'hydrure était tombée à la partie inférieure, au contact des 3 milligr. de glace. Nous avons laissé ensuite s'élever lentement la température et nous avons été très surpris de voir qu'aucune réaction ne se déclarait entre le gaz acétylène et l'hydrure de potassium. L'hydrure avait gardé sa couleur blanche, aucun dégagement de chaleur ne s'était produit; mais lorsque, après quelques heures, nous avons agité le tube et que ces fragments de verre de

l'ampoule sont venus érafler la surface de l'hydrure alcalin, une réaction vide s'est déclarée, dans toute la masse, accompagnée même d'une incandescence.

L'explication de cette expérience est des plus simples. Au fur et à mesure que la température de la glace s'était élevée, la vapeur d'eau avait été absorbée par l'hydrure tombé au fond du tube, de telle sorte qu'il s'était formé de la potasse à peine hydratée. La tension de vapeur de ce nouveau composé avait été suffisante pour produire à la surface de l'hydrure une couche uniforme d'acétylure acétylénique tellement mince qu'aucun point de l'hydrure n'avait atteint la température de + 42°.

Mais aussitôt que les fragments de verre avaient déchiré cette couche protectrice, la trace d'eau que renfermait l'acétylène avait déterminé la transformation complète de l'hydrure.

Nous avons cité cette expérience par ce qu'elle démontre bien l'influence de l'état physique des corps dans les réactions et qu'elle fait comprendre ainsi la délicatesse de ces recherches.

Conclusions. — Ces nouvelles expériences établissent donc quelle peut être l'action d'une trace d'eau sur une réaction chimique. Elles sont comparables à celles que nous avons décrites précédemment à propos de la synthèse des formiates au moyen de l'acide carbonique et des hydrures.

Le gaz acétylène sec ne réagit sur l'hydrure de potassium qu'à la température de + 42°. Si le gaz contient une trace d'eau, cette dernière modifie les conditions de la réaction qui peut se produire dès lors à la température ordinaire. Nous attribuons, ici encore, ce changement au dégagement de chaleur qui une fois commencé en un point, détermine une élévation de température et cette dernière amène l'hydrure à + 42° et détermine par conséquent une combinaison totale.

N° 135. — Sur la température d'inflammation et sur la combustion lente du soufre dans l'air et dans l'oxygène ; par M. Henri MOISSAN.

Nous avons démontré que les trois variétés de carbone dégagent de l'acide carbonique bien avant leur température d'inflammation et que le charbon de bois en particulier brûle très lentement, dans l'oxygène, dès la température de 100°, en produisant une petite quantité d'acide carbonique (1).

(1) H. Moissan, Sur la température d'inflammation et sur la combustion dans l'oxygène des trois variétés de carbone (*Bull. Soc. chim.*, 1903, t. 29, p. 101).

Nous avons étendu cette étude à l'action de l'oxygène sur le soufre.

On sait depuis longtemps que, au-dessous de sa température d'inflammation, le soufre peut devenir phosphorescent dans l'air (1). M. Joubert a fait remarquer que cette phosphorescence apparaît à une température d'environ 200° (2). K. Keumann a démontré que, à 180°, ce phénomène était accompagné de la production d'anhydride sulfureux (3).

Température d'inflammation du soufre dans l'oxygène. — Le soufre employé dans nos premières expériences était du soufre ordinaire en canons, tel que le livrent les raffineries. L'oxygène, contenu dans un cylindre en acier, avait été préparé par l'électrolyse de l'eau et titrait de 99,2 à 99,3. Il faut avoir soin de faire l'analyse du gaz de chaque cylindre avant de commencer une série d'expériences. Lorsque l'oxygène renferme une teneur plus grande en azote, il doit être rejeté.

L'appareil au moyen duquel ont été faites les premières expériences se composait d'un petit tube en U, d'une contenance de 20 cc. environ, dans lequel circulait un courant assez lent d'oxygène. Un fragment de soufre de 1 à 2 décigr. était disposé au fond du tube et la température de ce dernier, indiquée par un thermomètre, vérifié au préalable, était maintenue constante au moyen d'un bain de nitrates fondus.

Les résultats obtenus dans ces conditions étaient assez variables. Bien que la vitesse du courant d'oxygène fût constante et que son débit atteignît 1 litre en 10 minutes, les résultats oscillèrent entre 307° et 325°. En réalité, nous obtenions des températures trop élevées, parce qu'il se formait, avant la combustion, de l'anhydride sulfureux dont la quantité variait d'après la surface du soufre liquide au fond du tube en U et qui affaiblissait la propriété comburante de l'oxygène. Dans ces conditions, nous obtenions une température d'inflammation irrégulière et certainement trop élevée.

Dans une seconde série d'expériences. nous avons placé le soufre dans une petite nacelle disposée au milieu d'un tube de

(1) Berzélius, *Traité de chimie*, 2e édition française, 1845, t. 1, p. 177.

(2) Joubert, Sur la phosphorescence du phosphore, du soufre et de l'arsenic (*C. R.*, 1878, t. 68, p. 1853).

(3) K. Heumann. Verbrennung des Schwefels mit weisser Phosphorescenzflamme (*D. ch. G.*, 1883, t. 16, p. 139). — Voir aussi : Oscar Jacobsen, *ibid.* 1883, t. 16, p. 478.

verre horizontal fermé par des plaques de même substance à parois parallèles. Deux ajutages latéraux permettaient l'entrée et la sortie du gaz oxygène. Enfin, une pince thermo-électrique de M. Le Chatelier servait à prendre la température du soufre au moment exact où l'on voyait l'incandescence se produire en regardant dans l'axe du tube. Cet appareil, d'une longueur de 60 cm. environ, était chauffé sur 40 cm. au moyen d'un bain-marie formé de nitrates en fusion. Dans ce cas, la température était prise auprès du soufre, c'est-à-dire à l'endroit même où se produisait le phénomène de l'inflammation. Nous avons obtenu ainsi une série de chiffres plus exacts que les précédents et compris entre + 275 et + 280°. Cependant cette expérience comporte encore des causes d'erreur. L'acide sulfureux qui se produit avant l'inflammation donne un mélange gazeux dans lequel le titre de l'oxygène diminue. De plus, le diamètre intérieur du tube étant de $1^{cm},8$, le gaz qui le traverse avec la même vitesse que précédemment n'est pas en équilibre de température avec le bain de nitrates, et les chiffres trouvés doivent être trop faibles.

Nous avons alors modifié notre expérience de la façon suivante: du soufre fondu a été maintenu dans une atmosphère d'acide carbonique pour empêcher toute formation d'anhydride sulfureux et l'oxygène a été chauffé dans le bain de soufre liquide au milieu duquel se produisait l'expérience. Pour cela, nous avons placé 150 gr. de soufre en fusion au fond d'un matras de 250 cc. Grâce à un tube de verre recourbé à angle droit, nous faisions arriver à la surface un courant assez rapide d'acide carbonique sec. Le gaz oxygène était amené par un tube de verre étroit dont l'extrémité plongeait complètement sur une longueur de 5 cm. à 6 cm. dans le soufre liquide et était terminée par une pointe effilée.

Le gaz oxygène se dégageait bulle à bulle avec une lenteur beaucoup plus grande que dans les expériences précédentes. Un thermomètre indiquait la température du soufre liquide. Enfin, le matras était placé sur un bain de sable que l'on chauffait avec précaution. Dans ces conditions, tant que la température est inférieure à 282°, l'oxygène se dégage bulle à bulle au travers du soufre liquide en donnant de l'acide sulfureux, mais sans produire d'incandescence. Au contraire, lorsque cette température est atteinte, une réaction plus vive s'annonce par une petite explosion qui est suivie immédiatement du phénomène d'incandescence. A partir de cette température, la combinaison de l'oxygène et du soufre se produit avec flamme et avec un dégagement de chaleur qui va en s'accentuant et qui ne tarde pas à élever la température

du soufre en fusion. La température d'inflammation du soufre dans l'oxygène sous une pression d'une atmosphère est donc de + 282° (1).

Température d'inflammation du soufre dans l'air. — En répétant la même expérience avec de l'air, la température d'inflammation est de 363°. Cette combustion, au milieu du bain de soufre fondu, se fait avec une flamme bleue, mais, comme elle se produit dans un liquide jaune, elle paraît verte. Lorsque la température s'abaisse à 360°, la petite flamme ne se forme plus, et dès lors, si le courant d'acide carbonique n'est pas très rapide à la surface du soufre, il se fait une série de détonations dues au mélange d'air et de vapeurs de soufre. C'est qu'en effet la température d'inflammation de cette vapeur de soufre est moins élevée que celle du soufre liquide et se produit dans l'air vers 215° (2).

Cette température d'inflammation s'élève rapidement lorsque l'air renferme de l'acide sulfureux. Dans un mélange de 95 0/0 d'air sec et de 5 0/0 d'anhydride sulfureux, la température d'inflammation est voisine de 445°. Dans un mélange de 90 0/0 d'air sec et de 10 0/0 d'anhydride sulfureux, l'inflammation ne se produit plus à 465°.

Combustion lente du soufre dans l'oxygène. — Après avoir déterminé cette température d'inflammation, nous avons disposé 1 à 2 gr. de soufre fondu au fond d'un tube en U à + 220°, et il nous a été facile, en faisant passer un courant d'oxygène dans ce tube, de voir que l'acide sulfureux se produisait en quantité notable au-dessous du point d'inflammation du soufre.

En effet, il suffisait de faire passer le gaz qui sortait du tube en U dans un petit condensateur maintenu à 80° [au moyen d'un mélange d'acétone et d'acide carbonique (3)] pour condenser de l'acide sulfureux solide qu'il nous a été facile ensuite de caractériser. En effet, ce corps solide est devenu liquide vers — 75°, puis a pris l'état gazeux à — 8°. Le gaz, recueilli sur le mercure, avait une odeur caractéristique, s'absorbait par la potasse et sa solution aqueuse décolorait le permanganate de potassium.

(1) La plupart des ouvrages de chimie indiquent, pour cette température d'inflammation, le chiffre de 250°, d'ailleurs sans indication bibliographique.

(2) Nous avons aussi remarqué que, si les bulles d'air traversent le soufre fondu entre 300 et 350°, chaque bulle diminue nettement de volume en s'élevant au travers du soufre liquide.

(3) H. Moissan, Sur une nouvelle méthode de manipulation des gaz liquéfiés en tubes scellés (*Bull. Soc. chim.*, 1902, t. 27, p. 420).

Dans une autre expérience, on a fait passer un courant d'oxygène dans le tube en U contenant du soufre liquide à $+200^{\circ}$ et le gaz barbotait ensuite dans une solution d'acétate de plomb.

Nous avons vu se former, dans ces conditions, un précipité blanc de sulfite de plomb, qui, traité par l'acide chlorhydrique, a dégagé de l'acide sulfureux que l'on a absorbé par une solution de potasse. Après avoir peroxydé cette solution par l'eau de brome, puis chassé l'excès de brome, nous avons pu caractériser l'existence d'une notable quantité d'acide sulfurique au moyen du chlorure de baryum.

Ainsi, à 80° au-dessous de son point d'inflammation, le soufre, en présence de l'oxygène, donne lieu à une combustion lente bien caractéristique.

Nous avons remarqué aussi que, dans cette combustion lente, il ne se produisait, mélangé à l'acide sulfureux, que des traces impondérables d'acide sulfurique, si l'on a soin de recueillir les produits de la combustion dans une liqueur qui demeure constamment alcaline, ainsi que l'a conseillé M. Berthelot. On sait, au contraire, que dans la combustion vive, même dans le verre seul, il se forme toujours de l'anhydride sulfurique dont la teneur a été mesurée par M. Berthelot (1) et parfois des traces d'anhydride persulfurique (Schutzenberger).

Il nous restait à reconnaître si cette combustion lente pouvait se produire à des températures plus basses. Mais dans ces phénomènes le temps intervient, et nous avons dû modifier notre méthode expérimentale.

Nous avons cherché tout d'abord une réaction assez sensible pour déceler des traces d'acide sulfureux, et nous avons utilisé la réaction de Fordos et Gélis. Des fragments de soufre étaient diposés dans un tube en U traversé lentement par un courant d'oxygène maintenu à la température de 100°. Le soufre restait solide et le gaz barbotait ensuite dans une solution alcaline. Ce dernier liquide était introduit dans un appareil à hydrogène contenant du zinc et de l'acide chlorhydrique pur, et il se produisait une petite quantité d'hydrogène sulfuré, facilement reconnaissable par son action sur un papier à l'acétate de plomb. Mais cette réaction ne peut s'appliquer dans ce cas. Si l'on remplace en effet, le courant d'oxygène par de l'azote pur, les résultats sont identiques,

(1) Berthelot, Sur la chaleur de formation des oxydes du soufre (*Ann. Chim. Phys.*, 5e série, 1881, t. 22, p. 422).

bien qu'il ne se soit pas produit d'acide sulfureux. Cela tient à ce que la tension de vapeur du soufre à 100° et même à 50° n'est pas négligeable. Nous avons déjà appelé l'attention sur ce phénomène au sujet de la présence du soufre en nature dans l'eau chaude de la source sulfureuse de la grotte à Bagnères de Luchon (1).

Nous avons alors placé $0^{gr},2$ de soufre dans un tube de verre fermé à l'une de ses extrémités et l'on a chauffé ce soufre de façon à l'amener à l'état liquide, puis on a fait le vide dans l'appareil pour enlever les gaz qu'il pouvait contenir (2). Après 2 heures, on a laissé le soufre se solidifier en maintenant toujours le vide, puis on a rempli ensuite à froid le tube d'oxygène sec. Enfin, on l'a scellé en ayant soin d'étirer très finement la pointe. Dans ces conditions, nous avons en présence de l'oxygène et du soufre dans un espace clos.

Lorsque le tube vient d'être ainsi préparé, si nous refroidissons l'extrémité effilée à —186°, nous voyons se condenser dans la pointe une très petite quantité de liquide qui reste transparent tant que le tube ne renferme que de l'oxygène pur. Ce liquide est de l'oxygène liquéfié qui reprend l'état gazeux dès que la température s'élève de quelques degrés. Si au contraire notre gaz renferme des traces d'acide sulfureux, nous voyons un corps solide se condenser à l'intérieur de la pointe effilée, corps solide qui ne se dissout pas dans la gouttelette d'oxygène liquide, et qui ne reprend du reste son état gazeux que par un réchauffement beaucoup plus intense que le précédent.

Un certain nombre de tubes scellés, renfermant du soufre et de l'oxygène et ne fournissant pas de dépôt blanc par refroidissement de la pointe à une température oscillant entre —185° et —190°, ont été maintenus à des températures variables. A la température de 150°, après 12 heures de chauffe : formation d'un léger dépôt blanc solide qui augmente nettement avec la durée de la chauffe. Il en est de même à 100°. Il en est encore de même à une température voisine de 20° lorsque l'expérience dure un mois.

Pour reconnaître si ce dépôt blanc ainsi condensé à —180° était

(1) H. Moissan. Sur la présence de l'argon dans le gaz de la source Bordeu, à Luchon, et sur la présence du soufre libre dans l'eau sulfureuse de la grotte et dans les vapeurs de humage (*Bull. Soc. chim.*, 1903, t. 29. p. 437).

(2) Cette préparation était suffisante pour nos recherches, mais nous tenons à rappeler à ce sujet les expériences si originales de Ch. Malus sur la solubilité des gaz dans le soufre et sur sa viscosité en présence de l'anhydride sulfureux (*Ann. Chim. Phys.*, 7e série, 1901, t. 24, p. 491).

bien de l'acide sulfureux, nous avons séparé rapidement par un trait de chalumeau la partie effilée et refroidie avant que cette neige ait pu reprendre l'état liquide. Nous avons cassé la pointe de ce petit tube dans 2 cc. d'eau distillée et nous avons obtenu un liquide légèrement acide qui décolorait une solution très étendue de permanganate de potassium et fournissait ensuite, avec une goutte d'une solution de chlorure de baryum, un précipité blanc de sulfate de baryum insoluble dans l'acide nitrique étendu.

Nous avons pu démontrer ainsi que le soufre octaédrique, le soufre prismatique et le soufre insoluble brûlaient lentement dans l'oxygène, non seulement à la température de 100°, mais même à la température ordinaire.

L'action est beaucoup plus lente dans l'air, mais elle se poursuit néanmoins et, après 3 mois, à une température qui a oscillé entre 16° et 25° nous avons pu caractériser la formation de traces d'anhydride sulfureux.

Conclusions. — En résumé, la température d'inflammation du soufre est de 282° dans l'oxygène et de 363° dans l'air à la pression atmosphérique. De plus, la combustion ou la combinaison lente du soufre avec l'oxygène se produit bien avant la température d'inflammation. Ainsi, à 100°, cette combinaison est manifeste après 12 heures; elle donne une quantité d'acide sulfureux que l'on peut, par refroidissement à —186°, amener à l'état solide et caractériser.

Ce procédé délicat nous a permis de reconnaître que ce phénomène de combustion lente se produisait avec les différentes espèces de soufre, même à la température ordinaire, et nous pouvons dire que, d'une façon constante, le soufre exposé à l'air y brûle très lentement en donnant des traces d'anhydride sulfureux.

Nous voyons donc que ce phénomène de la combustion lente s'étend pour le charbon et le soufre à des températures beaucoup plus éloignées du point d'inflammation que l'on ne pouvait le soupçonner tout d'abord.

N° 136. — Sur le dosage de l'argon dans l'air atmosphérique; par M. Henri MOISSAN.

Après la belle découverte de l'argon dans l'air atmosphérique par lord Rayleigh et sir William Ramsay, plusieurs chimistes ont cherché à doser ce corps simple dans différents mélanges gazeux.

Cette étude a été poursuivie en France par M. Schlœsing fils (1) et en Angleterre par M. Kellas (2).

Notre confrère M. Schlœsing fils a publié sur ce sujet une série d'expériences très intéressantes. Il a dosé l'argon, par rapport à l'azote existant dans l'air, en absorbant cet azote par du magnésium chauffé au rouge, après avoir éliminé l'oxygène et l'acide carbonique. Il a obtenu ainsi une teneur de 0,93 0/0 et établi la constance en argon de différents échantillons d'air. M. Kellas, en employant une méthode identique, a trouvé des chiffres très voisins.

En 1895, M. Maquenne, d'autre part, a démontré qu'en faisant passer de l'air sur un mélange de chaux pure et de magnésium chauffé au rouge, l'oxygène et l'azote étaient fixés sous forme d'oxyde et d'azoture (3).

Plusieurs années après, nous avons pu obtenir le calcium pur en quantité notable, et nous avons fait voir que ce calcium métallique non seulement pouvait se combiner au rouge sombre avec la plus grande facilité avec l'oxygène et l'azote, mais encore qu'il se combinait à l'hydrogène, à la même température, en produisant un hydrure d'une grande stabilité (4). Ce dernier fait était important parce que, dans l'emploi d'un mélange de magnésium et de chaux [utilisé par sir William Ramsay, pour préparer l'argon avec facilité (5)] il se dégage toujours des quantités plus ou moins grandes de gaz hydrogène. Il est, en effet, à peu près impossible de mettre à l'air la poudre de chaux vive et la poudre de magnésium sans qu'elles absorbent une petite quantité d'humidité qui, décomposée ensuite, fournit de l'hydrogène.

Nous avons alors pensé à utiliser le calcium métallique pour l'absorption totale de l'oxygène et de l'azote d'un volume d'air déterminé. L'argon pur devait rester comme résidu et la méthode de dosage était directe (6).

(1) Schlœsing, Sur le dosage de l'argon (*C. R.*, 1895, t. 121, p. 525 et 694) et Uniformité de la répartition de l'argon dans l'atmosphère (*C. R.*, 1895, t. 121, p. 1147).

(2) A. M. Kellas, On the percentage of argon in atmospheric and in respired air (*Proc. Roy. Soc.*, t. 59, p. 66).

(3) Maquenne, Sur la fixation de l'azote par les métaux alcalino-terreux (*C. R.*, 1895, t. 121, p. 1147).

(4) H. Moissan, Recherches sur le calcium et ses composés (*Ann. Chim. Phys.*, 7e série, 1899, t. 18, p. 289).

(5) Ramsay, *Proceedings of the Royal Society*, 1898, t. 64, p. 183. — W. Travers, *The Experimental Study of gases*, p. 105.

(6) Nous avons déjà appliqué la méthode que nous décrivons aujourd'hui au dosage de l'argon dans les gaz dégagés par la source Borden à Luchon, et dans les gaz de fumerolles de la montagne Pelée (*Bull. Soc. chim.*, t. 29, p. 457

Dans des expériences préliminaires, nous nous sommes assurés tout d'abord, en faisant circuler un volume déterminé d'un mélange d'oxygène, d'hydrogène et d'azote sur du calcium chauffé au rouge sombre, que l'absorption était totale. Nous avons reconnu aussi que, si l'on partait soit de l'air, soit d'un mélange d'air et d'hydrogène, on n'obtenait, après passage sur du calcium maintenu à 500°, que de l'argon ne donnant plus, à l'analyse spectrale, les lignes de l'azote. Du reste, ce même gaz, additionné d'oxygène et soumis à l'action d'une série d'étincelles d'induction, ne fournissait pas de vapeurs rutilantes, et ne diminuait plus de volume en présence des alcalis.

Prise d'échantillon. — Après différents essais, exécutés au moyen de ballons de verre, dans lesquels on avait fait le vide, ou de flacons traversés par un courant d'air continu, nous avons choisi une méthode plus simple qui nous a donné, comme nous le démontrerons plus loin, des résultats suffisamment comparables.

Pour recueillir un échantillon d'air, dans un endroit donné, nous prenons de l'eau qui a séjourné depuis un temps assez long dans cet endroit, et nous en emplissons deux bouteilles bien propres. Nous vidons ensuite à moitié nos deux flacons, puis nous les agitons vivement après les avoir bouchés de façon à produire la solubilité, aussi complète que possible, des gaz de l'air, au moment de l'expérience. Nous versons ensuite le liquide de la première bouteille dans la seconde, de façon à l'emplir complètement. Puis nous versons à nouveau le liquide de la deuxième bouteille dans la première. La seconde bouteille est fermée avec un bouchon de liège neuf. Enfin, la première bouteille est vidée complètement et fermée à son tour par le même procédé.

Si l'eau que nous employons dans cette expérience est bien saturée par les gaz qui l'entourent, on obtiendra ainsi deux échantillons d'air humide, répondant à la composition moyenne de l'atmosphère dans laquelle s'est exécutée la prise d'échantillon.

Description de l'appareil. — Notre appareil de dosage était formé d'un mesureur pouvant contenir environ 1 litre d'air qui était mis en communication, par l'intermédiaire d'une trompe, avec deux tubes maintenus au rouge sombre, dont le premier renfermait un mélange de chaux vive et de magnésium, et le second 1 gr. environ de calcium en très petits cristaux.

Le mesureur, de volume constant, fermé à sa partie supérieure par un robinet de verre et à sa partie inférieure par une colonne de mercure, permettait, de même que dans les appareils de

Regnault et de M. Schlœsing, de mesurer le gaz sous pression réduite. Tout l'appareil était entouré d'eau froide à température constante.

Dans des essais préliminaires nous nous sommes assurés que l'erreur que comportait une lecture ne s'élevait jamais à plus de 4/10 de centimètre cube pour le volume de notre mesureur, soit 980 cc.

Une trompe permettait de faire circuler le gaz pendant plusieurs heures sur les tubes à calcium. Bien entendu, tous les joints étaient en gomme laque et les différentes parties de l'appareil étaient réunies par des tubes de plomb en spirale pour leur donner une certaine mobilité.

Conduite de l'expérience. — 1° L'échantillon de gaz était placé sur la cuve à mercure dans une cloche à robinet et séché par des bâtons transparents d'acide métaphosphorique;

2° Le gaz était introduit ensuite dans le mesureur où il passait toute la nuit à une température constante, et les lectures étaient faites le lendemain matin à 3 heures d'intervalle, pour voir si elles restaient concordantes;

3° Pendant la première partie de l'opération, on avait fait la veille le vide dans l'absorbeur. Ce dernier appareil devait tenir le vide toute la nuit et ne plus renfermer de gaz. Le vide avait été fait aussi dans la canalisation jusqu'au robinet du mesureur;

4° On place une éprouvette mobile, reliée à l'absorbeur sur le tube abducteur de la trompe, et l'on fait passer l'air du mesureur sur les tubes à calcium chauffés et vides de gaz. L'arrivée de l'air doit être assez lente pour que l'incandescence qui se produit dans le premier tube (mélange de chaux et de magnésium) ne soit pas trop grande, et ne produise pas la fusion du verre.

L'absorption de l'oxygène et de l'azote se termine en quelques minutes, et, au moyen d'une circulation réglée par la trompe, les deux gaz repassent sur les tubes à calcium pendant 3 heures;

5° La hauteur du baromètre, qui se trouve en contact avec la trompe, devient bientôt constante; il n'y a plus d'absorption de gaz. On remplace alors, sur le tube abducteur de la trompe, l'éprouvette mobile par un tube gradué. En continuant à faire le vide, on amène tout le gaz que contient l'appareil dans le tube gradué qui sera ensuite porté sur la cuve à mercure et qui permettra de lire le volume d'argon recueilli.

Le même tube gradué a servi à tous nos essais. Sa graduation avait été établie avec soin, et la lecture du volume gazeux, sur la

cuve à mercure, permettait d'apprécier avec facilité un tiers d'une division qui correspondait au dixième de centimètre cube.

Après l'expérience nous avons reconnu que le premier tube renfermant le mélange de magnésium et de chaux vive, retenait tout l'oxygène et la plus grande partie de l'azote, et que le second tube, qui contenait le calcium, arrêtait complètement le restant de l'azote, l'hydrogène provenant de la décomposition de traces d'eau par le premier tube et toutes les impuretés gazeuses de l'air.

Résultats. — En analysant, par ce procédé, un certain nombre d'échantillons d'air, nous avons obtenu les résultats que nous consignons dans le tableau suivant :

Dosage de l'argon dans l'air.

ORIGINE.	RECUEILLI par :	VOLUME d'air à 0° et à 760 mm.	VOLUME d'argon à 0° et à 760 mm.	ARGON pour 100°.
Océan Atlantique, 37° lat., N 24°20', long. W	M. G. Bertrand.	825,2	7,69	0,9318
Océan Atlantique, 43° lat., N 22°10', long. W	Id.	834,3	7,92	0,9492
Paris (Sorbonne), juillet 1903	M. Moissan.	808,4	7,53	0,9337
Paris (Sorbonne), octobre 1903	Id.	844,5	7,87	0,9319
Bretagne (Pointe du Raz)	M. Lebeau.	802,0	7,51	0,9364
Pyrénées (Vallée de Luchon)	M. Moissan.	784,5	7,32	0,9330
Vallée de Chamounix, mer de glace 1800 mètres	M. H. Gautier.	553,7	5,16	0,9335
Sommet du Mont-Blanc	M. Janssen.	747,4	6,99	0,9352
Sommet du Mont-Blanc	Id.	700,1	6,53	0,9327
Martinique. Montagne Pelée	M. Lacroix.	808,2	7,57	0,9366
Martinique. Rivière Blanche (350 m.)	Id.	778,0	7,24	0,9305
Manche, 50° lat., N 2°7', long. O.	M. G. Bertrand.	793,9	7,44	0,9371
Londres. Victoria Station	M. Rigaut.	682,0	6,36	0,9325
Berlin. Unter den Linden	M. Moissan.	652,1	6,06	0,9323
Vienne. Kœrntnerring	M. H. Gautier.	778,9	7,31	0,9385
St-Petersbourg. Perspective Newsky	Id.	790,0	7,37	0,9329
Moscou. Kremlin	Id.	836,6	7,80	0,9323
Port d'Odessa	Id.	667,6	6,24	0,9346
Orembourg	Id.	582,8	5,45	0,9351
Athènes. Acropole	M. Moissan.	804,3	7,52	0,9349
Golfe de Nauplie	Id.	799,0	7,47	0,9349
Mer Ionienne, 37°22' lat., N 15°28', long. E	Id.	817,7	7,66	0,9336
Golfe de Naples	Id.	812,7	7,58	0,9326
Venise. Grand Canal	M. H. Gautier.	800,4	7,49	0,9357

Ce qui ressort tout d'abord de ces expériences, c'est que, sauf une analyse, tous ces chiffres sont très concordants et démontrent que la teneur en argon de l'air est d'une grande constance. Ces

résultats sont semblables d'ailleurs à ceux qui avaient été indiqués précédemment par M. Schlœsing fils, mais ils ont été obtenus par une méthode différente et ils portent sur un plus grand nombre d'échantillons. Le seul résultat qui s'éloigne de notre moyenne nous a été fourni par de l'air recueilli dans l'océan Atlantique par M. G. Bertrand, à bord du yacht *Princesse-Alice*, dans une croisière dirigée par S. A. S. le prince de Monaco.

Cet air titre, pour 100, 0,9492 d'argon. Son analyse a été aussi régulière que les précédentes et nous ne nous expliquons pas cette différence, d'autant plus que d'autres échantillons, pris dans l'Atlantique, dans la mer Ionienne, dans le golfe de Naples, n'ont pas une teneur aussi élevée. Le premier échantillon a, peut-être, été prélevé au moment d'une baisse barométrique rapide qui aurait permis à l'argon en solution dans l'eau de la mer de se dégager et d'augmenter ainsi la teneur de l'air ambiant. On sait que le coefficient de solubilité de l'argon dans l'eau est beaucoup plus grand que celui de l'azote.

Un autre fait curieux, qui se dégage de nos recherches, est la constance de la teneur en argon de l'air recueilli à des altitudes différentes, par exemple, à la mer de glace (1800 m.) et au sommet du Mont-Blanc (4810 m.).

Notre confrère, M. Janssen, toujours si intéressé aux recherches scientifiques, a bien voulu, en effet, nous adresser deux échantillons d'air provenant de son observatoire du Mont-Blanc. Cet air renfermait 0,9352 et 0,9327 d'argon. Il n'était donc pas différent de l'air recueilli à Paris : argon pour 100 : 0,9337; à Londres 0,9325 ou à Berlin : 0,9323.

Ce fait a été vérifié au moyen d'un autre chantillon d'air que M. Lacroix a eu l'obligeance de nous rapporter de la montagne Pelée à la Martinique (1201 m.). Cet air renfermait 9366 d'argon, soit une quantité normale.

Dans les pays plats comme la Russie, la constance de l'argon dans les différents échantillons est particulièrement remarquable. Parmi les prises d'air que M. Henri Gautier a prélevées, à notre intention, nous remarquons, en effet, que celle de Saint-Pétersbourg nous a donné 0,9329 d'argon pour 100, celle de Moscou : 0,9325 tandis que celle de Berlin fournit le même chiffre : 0,9323.

En somme, d'après nos expériences, les échantillons d'air recueillis à l'intérieur des continents pour des altitudes de 0 mètre à 4,800 mètres présentent, pour 100 cc., une teneur en argon qui oscille entre 0cc,932 et 0cc,935, teneur remarquable par sa constance. Les échantillons d'air qui proviennent de la surface de diffé-

rentes mers renferment des quantités d'argon qui, en général, sont un peu plus élevées que les précédentes, tout en se maintenant dans les mêmes limites. Un seul échantillon, pris dans l'océan Atlantique, renfermait une dose d'argon égale à 0,9492.

Ces recherches viennent donc confirmer les vues importantes de Dumas et Boussingault sur la constance de composition de l'atmosphère qui entoure la terre.

Nous devons, en terminant ce rapide exposé, remercier tous ceux qui ont bien voulu nous aider dans ce travail et recueillir pour nous différents échantillons d'air, en particulier MM. Janssen, Lacroix, Henri Gautier et Gabriel Bertrand.

Enfin, nous tenons aussi à adresser tous nos remerciements à M. Rigaut, préparateur à la Sorbone, qui nous a secondé pour mener à bien ces analyses longues et délicates.

N° 137. — Nouvelle préparation de l'argon; par MM. Henri MOISSAN et A. RIGAUT.

Dans leurs belles recherches sur la découverte de l'argon, lord Rayleigh et sir William Ramsay ont utilisé, tout d'abord, l'action de l'étincelle électrique sur le mélange d'oxygène et d'azote pour séparer l'argon de l'air atmosphérique. Par la suite, ils ont employé le magnésium qui retient l'azote sous forme d'azoture; enfin, dans des expériences plus récentes, sir William Ramsay (1) s'est servi du procédé indiqué par M. Maquenne (2) : action d'un mélange de chaux et de magnésium sur l'azote atmosphérique.

L'étude de la préparation de l'argon par l'action des étincelles d'induction sur un mélange d'oxygène et d'azote atmosphérique a été reprise dernièrement par M. Auguste Becker (3).

L'un de nous a démontré précédemment que le métal calcium se combinait avec facilité à l'azote au rouge sombre en fournissant un azoture cristallisé de formule Ca^3N^2 (4).

Comme ce calcium métallique possède aussi la propriété de fixer l'hydrogène à la même température, en donnant un hydrure cristallisé de formule CaH^2 et que cet hydrure n'est pas dissociable

(1) Ramsay, *Proceedings of the Royal Society*, 1898, t. 8, p. 183. — W. Travers, *Study of gases*, p. 105.

(2) Maquenne, Sur la fixation de l'azote par les métaux alcalino-terreux (*C. R.*, 1895, t. 121, p. 1147; *Bull. Soc. chim.*, 1896, t. 15, p. 388).

(3) Auguste Becker, Uber die Darstellung von Argon mittels elektrischer Funken (*Zeitschrift fur Elektrochemie*, 23 juillet 1903, n° 30, p. 600).

(4) H. Moissan, Recherches sur le calcium et ses composés (*Ann. Chim. Phys.*, 7e série, 1899, t. 18, p. 289; *Bull. Soc. chim.*, 1899, t. 21, p. 881).

à 500°, nous avons pensé à appliquer ces différentes propriétés à l'extraction de l'argon de l'air atmosphérique.

Cette préparation de l'argon comprend quatre opérations :

A. Préparation de 100 lit. d'azote.
B. Enrichissement de l'azote en argon.
C. Première purification.
D. Seconde purification par circulation sur le calcium.

A. *Préparation de 100 lit. d'azote atmosphérique.* — Cette opération se fait au moyen de deux tubes d'acier de $1^m,20$ de longueur et de $0^m,030$ de diamètre, remplis de tournure de cuivre tassée, préalablement oxydée à l'air, puis réduite dans l'hydrogène. Le gaz est introduit par aspiration dans un gazomètre à eau.

B. *Enrichissement de l'azote en argon.* — Le gaz obtenu précédemment, traverse d'abord un tube de fer de 1 m. rempli de tournure de cuivre, puis un sécheur formé d'un flacon à acide sulfurique et six tubes horizontaux de $0^m,50$, remplis de fragments de potasse refondue au creuset d'argent. Le gaz passe ensuite dans deux tubes de fer de $0^m,80$ de longueur contenant un mélange de cinq parties de chaux vive en poudre fine et de trois parties de poudre de magnésium bien exempte d'huile et d'aluminium.

Chaque tube renferme une charge de 120 gr. du mélange.

On porte au rouge le tube qui contient la tournure de cuivre, puis on chauffe les deux tubes à mélange de chaux et de magnésium en ayant soin de laisser ouvert le robinet qui se trouve à l'extrémité du dernier tube. Dans ces conditions, il se dégage une petite quantité de gaz hydrogène provenant de l'absorption de l'humidité par les poudres au moment de leur mélange. La présence constante de cet hydrogène dans les manipulations est une des difficultés de la préparation. Lorsqu'on s'est assuré, grâce à un laveur à acide sulfurique placé après le robinet dont nous parlions plus haut, que tout dégagement d'hydrogène est terminé, on adapte, à l'extrémité de l'appareil, un sac vide en caoutchouc de 15 lit. : on ferme le robinet de verre et, grâce à la pression du gazomètre, on fait passer dans l'appareil les 100 lit. d'azote qui, en deux heures, diminuent de volume et sont ramenés à 10 lit. de gaz enfermés dans le sac de caoutchouc. Ce gaz contient 10 0/0 d'argon (1).

La chaux qui sert dans nos expériences a été obtenue de

(1) Dans des expériences préliminaires, nous nous servions pour recueillir le gaz ainsi enrichi d'argon, d'un gazomètre à eau et, à cause de la solubilité de l'argon dans ce liquide, nous avions un rendement beaucoup plus faible.

façon suivante : du marbre blanc exempt de silice est calciné au four Perrot pendant trois heures. Après refroidissement, la chaux vive ainsi obtenue est passée au tamis de soie, puis hydratée par une petite quantité d'eau distillée. Après qu'elle s'est délitée complètement, cette poudre est calcinée pendant trois heures à une température mesurée de 1000°.

Le magnésium employé est en poudre très fine. On s'assure, au préalable, qu'il est bien exempt d'aluminium. Il est lavé ensuite à l'éther sec par digestion d'abord, puis sur un entonnoir de Buchner, enfin essoré à la trompe et séché à 110°.

Les tubes de verre, séchés avec soin, sont remplis du mélange préparé dans un mortier chaud, avec le métal sortant de l'étuve et l'oxyde pris dans le creuset encore tiède.

C. *Première purification.* — Le sac de caoutchouc contenant l'azote à 10 0/0 d'argon est relié à un petit sécheur à potasse qui communique au moyen d'un robinet tenant le vide avec un gros tube en porcelaine de Berlin, de 35 mm. de diamètre et de $0^m,85$ de longueur. Ce tube est chauffé dans un four Mermet, et il peut recevoir une gargousse de tôle perforée contenant 80 gr. du mélange chaux et magnésium. Un second tube en verre d'Iéna se trouve à la suite du premier; il contient 70 gr. du même mélange. Il est mis en communication avec un troisième tube plus petit et rempli d'oxyde de cuivre. Après ce dernier tube se trouve un petit barboteur à acide sulfurique, pour retenir l'eau formée, et enfin un dessiccateur à potasse caustique. Cet appareil est mis en communication par un robinet à trois voies avec une pompe à mercure qui permet de recueillir le gaz et de l'envoyer, par un tube abducteur, dans une grande éprouvette de $0^m,85$ de hauteur et d'une capacité de 1100 cc. Tous les tubes étant chauffés, on fait passer lentement le gaz dans la pompe à mercure, puis on l'envoie ensuite dans la grande éprouvette. Cette opération, recommencée une dizaine de fois, permet de vider complètement le sac de caoutchouc en deux heures. Après cette première purification, le gaz que l'on obtient est de l'argon ne contenant plus que 5 à 10 0/0 d'azote.

D. *Seconde purification par circulation sur le calcium.* — La grande éprouvette dont nous avons parlé précédemment porte, à sa partie supérieure, un robinet de verre. Elle est mise en communication avec un premier tube en verre d'Iéna renfermant 45 gr. du mélange chaux-magnésium; puis, avec un deuxième tube de même substance, renfermant quatre nacelles de nickel, dans lesquelles se trouvent 3 à 4 gr. de calcium métallique en petits cris-

taux. Deux trompes à mercure sont mises en communication avec cet appareil au moyen d'un robinet à trois voies : la première sert à faire le vide dans l'appareil au début de l'expérience, et la deuxième est utilisée pour obtenir la circulation du gaz dans les deux tubes portés au rouge sombre. Dans ces conditions, la petite quantité d'azote que renfermait encore l'argon, ainsi que l'hydrogène, produit dans le tube à mélange de chaux et de magnésium, sont complètement retenus par le calcium métallique. Trois heures plus tard, on recueille le gaz dans des flacons de 250 cc. lavés préalablement avec du gaz argon.

Les appareils qui servent aux deux purifications sont entièrement formés de tubes de verre réunis par des tubes de plomb au moyen de mastic à la gomme laque. Pour donner aux tubes de plomb une certaine élasticité, on les contourne en spirales. L'appareil est assez long à disposer; aussi, étant donné le grand nombre de joints à la gomme laque, faut-il s'assurer au préalable qu'il tient bien le vide.

Deux personnes peuvent poursuivre simultanément les différentes phases de cette préparation; et, lorsque l'appareil est monté, elles peuvent produire, d'une façon continue, 1 lit. de gaz argon en douze heures.

Pour reconnaître si cet argon est pur, nous avons tout d'abord étudié le spectre qu'il fournit au moyen de l'étincelle d'induction. Ce spectre ne présente plus les cannelures de l'azote et nous donne les lignes caractéristiques de l'argon. Enfin, nous avons additionné ce gaz d'une petite quantité d'oxygène pur, et nous avons reconnu que, soumis à l'étincelle d'induction pendant plusieurs heures, il ne donnait plus de vapeurs rutilantes et que son volume ne diminuait pas lorsque l'expérience était faite en présence d'une solution alcaline. Dans l'un de nos essais, nous avions pris $9^{cc},2$ d'argon. Après passage d'étincelles d'induction pendant quatre heures, puis absorption de l'oxygène, nous avons retrouvé le même volume de $9^{cc},2$.

Cette nouvelle méthode de préparation permet donc d'obtenir l'argon avec assez de facilité.

N° 138. — Sur la dissolution électrolytique du platine; par MM. André BROCHET et Joseph PETIT.

Les acides sont sans action sur le platine; seule l'eau régale le dissout, encore cette attaque, due à la formation de chlore, est-elle relativement lente si le métal a été fondu ou laminé.

Le platine utilisé comme anode est inattaquable dans la plupart des cas ; l'électrolyse de l'acide chlorhydrique et des chlorures a cependant une action qui est loin d'être nulle.

La transformation des chlorates en perchlorates est accompagnée d'un transport encore plus net de l'anode à la cathode.

De la Rive (1) a signalé que si l'on fait passer du courant alternatif dans un voltamètre à acide sulfurique les électrodes sont rapidement altérées ; il n'y a pas de dissolution, mais simplement formation de noir de platine. Cette manière de se comporter vis-à-vis du courant alternatif a été confirmée par les auteurs qui se sont occupés de la question. Drechsel (2) en étudiant l'hydratation du carbonate d'ammoniaque sous l'influence du courant alternatif remarqua la dissolution du platine et la formation de différents sels (3) qui furent étudiés par Gerdès (4). Plus récemment Margules (5) entreprit d'une façon purement qualitative l'action du courant alternatif sur le platine en présence de divers électrolytes, ses recherches furent reprises par Ruer (6) qui établit que la superposition du courant continu au courant alternatif permettait de dissoudre le platine d'une façon appréciable. Un résultat analogue était obtenu en employant le courant alternatif en présence d'oxydants et notamment d'acide chromique.

A la suite de nos recherches sur l'électrolyse par courant alternatifs (7) nous avons été amenés à étudier la dissolution du platine dans les cyanures, dissolution de beaucoup plus importante que celle signalée par les auteurs précédents (8).

Auparavant nous avons repris l'étude de l'électrolyse du cyanure de potassium avec une anode en platine. On sait que dans ces conditions le métal est complètement insoluble ; c'est précisément une lame de platine que l'on emploie comme anode dans la dorure

(1) De la Rive, *Comptes rendus*, 1837, t. 4, p. 835 et 909.

(2) Drechsel, *Journ. f. prakt. Ch.* (2), 1879, t. 20, p. 378; 1880, t. 22, p. 476.

(3) Gerdès, *Journ. f. prakt. Ch.* (2), 1882, t. 26, p. 257.

(4) Dannecl (*Zeit. f. Elektrochemie*, 1899, t. 6, p. 275) signale la préparation par Erdmann de sels identiques. Il ne donne aucune indication bibliographique, et nous n'avons pu retrouver la mémoire. Nous pensons que le travail attribué par erreur à Erdmann n'est autre que celui de Gerdès.

(5) Margules, *Ann. der Chemie und Physik* (2), 1898, t. 65, p. 629; t. 66, p. 540.

(6) Ruer, *Zeit. f. Elektrochemie*, 1903, t. 9, p. 235.

(7) A. Brochet et J. Petit, *Bull. Soc. chim.* (3), 1904, t. 31, p. 359.

(8) Faisons remarquer qu'en opérant dans les conditions ordinaires de nos opérations, la dissolution du platine dans l'acide chlorhydrique est de l'ordre de grandeur de 1 0/0, soit environ 0gr,01 par ampère-heure.

à chaud et l'ouvrier enfonce plus ou moins cette électrode suivant l'intensité de courant ou l'effet de coloration qu'il désire obtenir. Le cyanure de potassium se décompose avec formation de potasse, d'ammoniaque et d'anhydride carbonique.

Cyanure de potassium. — Pour étudier la dissolution du platine sous l'influence du courant alternatif nous avons utilisé un petit appareil étroit dans lequel se trouvaient deux lames de 1 cm. de largeur et de 1/10 mm. d'épaisseur plongeant de 5 cm. dans l'électrolyte. Celui-ci était formé d'une solution de cyanure de potassium à 4 molécules-grammes par litre (15 cc.).

L'échauffement trop rapide, du fait de la forte densité de courant, était évité en plaçant l'appareil dans un récipient plein d'eau.

Les résultats obtenus figurent dans le tableau I. Le rendement est établi comme dans nos recherches précédentes d'après le rapport du poids de platine dissous au poids calculé pour la quantité totale d'électricité fournie à l'appareil pendant la durée de l'essai.

TABLEAU I. — *Dissolution du platine dans le cyanure de potassium. Influence de la densité de courant.*

Surface des électrodes : $5 \times 1 = 5$ cm². Solution à 4 mol. gr. p. lit.

TEMPÉRATURE.	INTENSITÉ. Eff.	INTENSITÉ. Moy.	DENSITÉ de courant.	DURÉE en minutes.	PLATINE DISSOUS. Trouvé.	PLATINE DISSOUS. Calculé.	PLATINE DISSOUS. Par amp.-heure.	RENDEMENT p. 100.
	Amp.	Amp.	Amp : dm².		mgr	mgr	mgr	
10-12°	1,1	1	20	10	62	606	372	10.2
18-21	2,2	2	40	10	172	1212	516	14.2
25-27	3,3	3	60	5	137	910	548	15 0
32-36	4,4	4	80	5	202	1212	606	16 7

On voit d'après ce tableau l'importance de la dissolution puisque l'on dépasse le demi-gramme par ampère-heure.

En continuant l'action du courant les lames se dissolvent peu à peu, le liquide s'échauffe et, par refroidissement, la solution incolore laisse déposer des cristaux jaunes à reflets verts de platinocyanure de potassium. La réaction est la suivante :

$$Pt + 4KCN + 2H^2O = Pt(CN)^4K^2 + 2KOH + H^2.$$

Avec une densité de courant de 40 ampères par décimètre

carré, on dissout approximativement une épaisseur de 1/10 de millimètre par heure, avec 80 ampères il faut 25 minutes.

Cyanure de baryum. — Le platine se comporte de la même façon dans une solution de cyanure de baryum. Nos essais ont porté sur des fils de 2 mm. de diamètre plongeant de 9 cm. environ dans une solution de cyanure de baryum renfermant à peu près 2 molécules-grammes par litre. Nous avons obtenu les résultats figurant dans le tableau II.

Comme pour le cyanure de potassium, la dissolution s'effectue très bien, mais avec un moins bon rendement. Le liquide reste parfaitement incolore. La solution ne tarde pas à se troubler du fait de la formation de carbonate de baryum.

TABLEAU II. — *Dissolution du platine dans le cyanure de baryum. Influence de la densité de courant.*

Surface des électrodes : 6 cm². Solution à 2 mol. gr. p. lit.

TEMPÉRATURE.	INTENSITÉ. Eff.	INTENSITÉ. Moy.	DENSITÉ de courant.	DURÉE en minutes.	PLATINE DISSOUS. Trouvé.	PLATINE DISSOUS. Calculé.	PLATINE DISSOUS. Par amp.-heure.	RENDEMENT p. 100.
	Amp.	Amp.	Amp : dm².		mgr	mgr	mgr	
15°	0,92	0,83	14	10	17	503	265	7.4
18	2	1,8	30	15	161	1640	358	9.8
18	3	2,7	45	10	158	1640	352	9.6
18	4	3,6	60	5	120	1092	400	11,0

La réaction principale qui se produit est la suivante :

$$Pt + 2Ba(CN)^2 + 2H^2O = Pt(CN)^4Ba + Ba(OH)^2 + H^2.$$

Il y a, comme dans l'électrolyse par courant continu, destruction du cyanure, avec formation d'anhydride carbonique et d'ammoniaque. Nous avons constaté également la production d'acide nitrique, recueilli dans les dernières eaux résiduaires sous forme de nitrate de baryum.

Si la solution s'échauffe, l'hydrate de baryum et le platinocyanure restent en solution et se déposent par refroidissement.

Conclusions. — Le platine se dissout donc aisément dans les cyanures sous l'influence du courant alternatif. Ce point est d'autant plus intéressant que ce métal offre une résistance toute spéciale aux agents chimiques. La raison d'être de cette dissolution que rien ne pouvait faire prévoir *a priori*, nous paraît d'un

grand intérêt théorique. Nos recherches nous ont conduits à l'établissement d'un procédé de fabrication des platinocyanures et notamment de celui de baryum sur lequel nous reviendrons plus en détails.

Faisons simplement remarquer que le procédé actuel consiste à faire successivement les chlorures platinique et platineux, les platinocyanures de potassium et de cuivre. Finalement ce dernier sel est traité par l'eau de baryte. Ces traitements sont longs et pénibles en raison des impuretés à éliminer.

Par notre procédé le platine est dissous directement dans le cyanure de baryum, il suffit de filtrer et de faire cristalliser. Quant à la dépense d'énergie électrique elle est infime: elle correspond approximativement à 8 kilowatt-heures par kilogramme de platinocyanure de baryum obtenu.

N° 139. — Sur l'électrolyse des cyanures; par MM. André BROCHET et Joseph PETIT.

Dans un mémoire antérieur (1) nous avons établi que le cuivre, le zinc et le nickel se dissolvent dans le cyanure de potassium lorsqu'on les emploie comme électrodes sur un circuit à courant alternatif (fréquence 42).

Le fer et le platine se comportent d'une façon identique, mais, à l'inverse des métaux précités, ils n'agissent pas ou sensiblement pas sur les solutions de cyanure de potassium même si on les emploie comme anode.

Il nous a donc semblé indispensable de revoir et de compléter les travaux qui ont été faits sur ce sujet.

Action du fer sur le cyanure de potassium. — Les ouvrages classiques indiquent que le fer se dissout dans le cyanure de potassium. Cette réaction est absolument insignifiante; le fer sous forme de lames, de pointes, de fil de clavecin, placé dans une solution froide ou chaude de cyanure de potassium à 4 mol.-gr. par litre donne un dégagement extrêmement faible d'hydrogène et l'on peut au bout d'un certain temps constater dans la solution la présence de traces de ferrocyanure, grâce à la sensibilité de ses réactions.

Si le fer est mis en contact avec une lame de platine, le dégagement gazeux qui se produit alors sur cette lame devient un peu plus sensible.

(1) A. Brochet et J. Petit, *Bull. Soc. chim.* (3), 1904, t. 31, p. 359.

La réaction n'est pas beaucoup plus nette avec le fer pyrophorique.

Electrolyse du cyanure de potassium. — Dans un mémoire sur l'oxydation du chlorure de potassium sous l'influence de l'électrolyse, Kolb (1) avait admis que le cyanure de potassium était transformé en cyanate. Cette assertion n'a jamais été confirmée. Au contraire Schlagdenhauffen (2), Luckow (3) ont démontré qu'il y avait formation uniquement de potasse, d'ammoniaque et d'acide carbonique. La formation de cyanate est d'ailleurs peu vraisemblable en raison de son peu de stabilité en solution aqueuse.

Comme nous l'avons indiqué dans le mémoire précédent, les électrodes de platine sont inattaquées.

Gore a signalé que le fer employé comme anode se dissout si le courant est fort et reste inattaqué si le courant est faible; en fait la dissolution dans tous les cas est absolument insignifiante. C'est ainsi qu'avec un fil de fer de 8 centimètres carrés de surface et une intensité de 4 ampères, soit 50 ampères par décimètre carré, la perte de poids après 4 heures a été de $0^{gr},018$, soit à peu près 1 milligr. par ampère-heure. Si l'on utilise un diaphragme l'attaque du métal est un peu plus forte; avec 12 ampères par décimètre carré nous avons trouvé une perte de 5 milligrammes par ampère-heure et 30 milligrammes avec 30 ampères par décimètre carré.

Il est donc bien établi que le fer n'a qu'une action négligeable sur le cyanure de potassium si on l'emploie comme anode.

Electrolyse des ferro et ferricyanures. — On sait que l'électrolyse du ferrocyanure de potassium avec des électrodes de platine donne à l'anode du ferricyanure avec un rendement plus ou moins élevé, inversement le ferricyanure donne à la cathode du ferrocyanure avec formation sur l'anode d'un dépôt bleu. Avec des électrodes en fer, ce métal prend part à la réaction et donne dans les deux cas, à l'anode, une variété de bleu de Prusse, mais seulement si l'on utilise un diaphragme, autrement l'alcali formé à la cathode décompose ce bleu pour donner de l'hydrate de fer.

Sans diaphragme on arrive à un état d'équilibre variable suivant les conditions de l'expérience. Il en est de même avec le courant alternatif, comme nous le verrons ultérieurement, mais dans ce cas il faut employer une densité de courant extrêmement élevée.

(1) Kolb, *Ann. der Chemie und Physik*, 1847, t. 14, p. 286.
(2) Schlagdenhauffen, *Journ. de Ph. et de Ch.* (3), 1863, t. 44, p. 100.
(3) Luckow, *Dingl. Polyt. Journ.*, t. 239, p. 305.

N° 140. — Sur la formation électrolytique des cyanures complexes ; par MM. André BROCHET et Joseph PETIT.

Nous avons vu dans un mémoire précédent que le platine se dissout aisément dans les cyanures alcalins ou alcalino-terreux, grâce au courant alternatif, pour donner des platinocyanures.

Le fer également insoluble dans les cyanures sous l'influence du courant continu se comporte comme le platine vis-à-vis du courant alternatif.

Ferrocyanure de potassium. — Si on électrolyse une solution de cyanure de potassium au moyen d'électrodes en fer en utilisant le courant alternatif on remarque en même temps qu'un abondant dégagement gazeux, la dissolution des électrodes avec formation de ferrocyanure d'après l'équation

$$\text{I} \qquad Fe + 6KCN + 2H^2O = Fe(CN)^6K^4 + 2KOH + H^2.$$

En même temps il y a formation d'une mousse consistante qui arrive à s'échapper du récipient et l'hydrogène qui se dégage possède une odeur écœurante, plus ou moins intense suivant la variété du métal employé. Cette odeur se retrouve dans le cas du nickel et du cobalt.

La variation de densité de courant n'a qu'une faible action sur le rendement comme le montre le tableau I: Les essais ont été faits dans un vase à section carrée refroidi intérieurement et extérieurement comme nous l'avons indiqué pour le cuivre (1). D'autres expériences établies avec un dispositif différent ont donné des résultats analogues, même en poussant la densité de courant au delà de 100 ampères par décimètre carré.

Les résultats obtenus montrent que la dissolution se fait avec un rendement correspondant au tiers de la quantité calculée pour une densité de courant variable dans une très grande limite. L'action de la température est beaucoup plus nette comme le montrent les résultats du tableau II obtenus au moyen d'un appareil chauffé au bain-marie avec des tiges de 5 millimètres de diamètre.

Tous nos essais ont été faits avec une solution de cyanure à 4 molécule-grammes par litre.

(1) A. Brochet et J. Petit, *Bull. Soc. chim.* (3), 1904, t. 31, p. 309.

Si l'on cherche à saturer le cyanure de potassium on remarque que la quantité de fer qui entre en dissolution correspond sensiblement à la théorie pour la réaction I. Nous avons trouvé en effet 96, 91 et 91 0/0. Or le cyanure de potassium d'une part n'est par rigoureusement pur et d'autre part une autre partie est oxydée pour donner du gaz carbonique et de l'ammoniaque. Il n'y a aucune formation de ferricyanure celui-ci étant incompatible avec le cyanure de potassium.

La solution de ferrocyanure concentrée est refroidie rapidement, le sel est essoré à la trompe, rincé à l'eau alcoolisée et mis à cristalliser dans l'eau.

TABLEAUX I et II. — *Dissolution du fer dans le cyanure de potassium.*

Influence de la densité de courant.

Surface des électrodes : 40 cm². Solution à 4 mol. gr. p. lit.

TEMPÉRATURE.	INTENSITÉ. Eff.	INTENSITÉ. Moy.	DURÉE en minutes.	DENSITÉ de courant.	FER DISSOUS. Trouvé.	FER DISSOUS. Calculé.	FER DISSOUS. Par amp.-heure.	RENDEMENT p. 100.
	Amp.	Amp.		Amp : dm².	gr	gr	gr	
15°	20,0	18	10	45	1,02	3,13	0,341	32.5
12	11,1	10	30	25	1,53	5,22	0,306	29.3
11	3,3	3	80	7,5	0,73	2,61	0,292	28.0
11	1,45	1,3	120	3,25	0,67	2,72	0,258	24.7

Influence de la température.

Surface des électrodes : 16 cm². Solution à 4 mol. gr. p. lit.

TEMPÉRATURE.	INTENSITÉ. Eff.	INTENSITÉ. Moy.	DURÉE en minutes.	DENSITÉ de courant.	FER DISSOUS. Trouvé.	FER DISSOUS. Calculé.	FER DISSOUS. Par amp.-heure.	RENDEMENT p. 100.
	Amp.	Amp.		Amp : dm²	gr	gr	gr	
23°	11,1	10	15	62,5	0,93	2,62	0,372	35.3
90	11,1	10	30	62,5	2,87	5,23	0,575	55.0
100	11,1	10	15	62,5	1,77	2,80	0,660	63.2

Cobalticyanure de potassium. — Le cobalt se comporte comme le fer dans l'électrolyse du cyanure de potassium sous l'influence du courant alternatif. Nos essais ont porté également sur la solution renfermant 4 molécules-grammes par litre.

Contrairement à ce que nous avons observé pour le fer la densité de courant a une certaine action, comme dans le cas du cuivre, du zinc et du nickel. L'électrolyseur était un vase à section rectangulaire refroidi à l'extérieur et à l'intérieur. Les électrodes étaient formées de deux lames de cobalt de $6 \times 8{,}3 = 50\ cm^2$. Les résultats sont réunis dans le tableau III.

La quantité de cobalt entré en solution a été pour trois essais de 96, 98,6 et 100 pour 100 de la quantité calculée d'après le cyanure de potassium.

Les lames brillantes en cours d'opération se recouvrent vers la fin soit d'un enduit noir d'oxyde de cobalt, soit d'un précipité rose formé probablement de cobalticyanure de cobalt, analogue au bleu de Prusse.

Dans nos calculs de rendement nous avons admis que le métal se dissolvait à l'état cobalteux en donnant le cyanure correspondant $Co(CN)^2$ et par conséquent le cobaltocyanure.

$$Co + 6KCN + 2H^2O = Co(CN)^6K^4 + 2KOH + H^2.$$

Ce sel peu connu est très difficile à isoler en raison de son action réductrice énergique. Il s'oxyde rapidement au contact de l'air et même aux dépens de l'eau en dégageant de l'hydrogène, surtout si le liquide est chaud. C'est ce qui a lieu dans le cas présent si on ne refroidit pas énergiquement l'électrolyte ; on remarque outre le dégagement d'hydrogène aux électrodes, une formation du même gaz dans toute la masse liquide. Pour empêcher les projections, il est plus simple d'éviter cette oxydation spontanée et de transformer ensuite le cobaltocyanure en cobalticyanure, par le procédé ordinaire, consistant à faire passer dans la solution un courant d'air.

On peut enfin oxyder le cobaltocyanure par électrolyse. Avec une densité de courant de 5 ampères par décimètre carré il n'y a aucun dégagement gazeux à l'anode.

Pour recueillir le cobalticyanure $Co^2(CN)^{12}K^6$, la solution est additionnée d'acide acétique afin de détruire l'alcali, le cyanure et le carbonate, puis précipitée par l'alcool. Ce produit essoré à la trompe est mis à cristalliser dans l'eau.

On remarque ici le fait inverse de ce que nous avons observé pour le fer. Non seulement le cobalticyanure est compatible avec le cyanure de potassium mais, le cobaltocyanure s'oxyde spontanément en présence même de ce dernier sel.

TABLEAU III. — *Dissolution du cobalt dans le cyanure de potassium.*

Influence de la densité de courant.

Surface des électrodes : 50 cm². Solution à 4 mol. gr. p. lit.

TEMPÉRATURE.	INTENSITÉ. Moy.	INTENSITÉ. Eff.	DURÉE en minutes.	DENSITÉ de courant.	COBALT DISSOUS. Trouvé.	COBALT DISSOUS. Calculé.	COBALT DISSOUS. Par amp.-heure.	RENDEMENT p. 100.
	Amp.	Amp.		Amp : dm².	gr	gr	gr	
20°	20	18	15	36	3,27	4,95	0,728	68.3
15	10	9	30	18	2,71	4,95	0,603	54.7
10	5	4,5	60	9	2,05	4,95	0,457	41.4
12	2,5	2,25	120	4,7	1,05	4,95	0,234	21.2

Conclusions. — Dans un mémoire antérieur nous avons montré que le cuivre et d'autres métaux tels que le zinc et le nickel se dissolvent sous l'action du courant alternatif sinusoïdal pour donner des cyanures doubles.

Dans le présent mémoire et dans les précédents, nous établissons que le platine, le fer et le cobalt se dissolvent également pour donner des cyanures doubles.

A première vue, il semble que l'action du courant alternatif est la même dans les deux cas. Il n'en est rien. En effet, le cuivre peut être précipité sous l'action du courant continu de la solution de son cyanure double, *qui se comporte donc au point de vue de l'électrolyse comme un sel de cuivre.*

Le métal n'est donc pas engagé dans un ion complexe au sens absolu du mot, tandis que dans le ferrocyanure par exemple, *qui se comporte comme un sel de potassium*, on a un ion complexe véritable dont il est impossible de séparer le fer par électrolyse.

Dans les deux types de cyanures le métal forme un ion complexe au point de vue chimique, mais ici encore on sait que la différence est assez nette entre les deux séries.

L'hypothèse de Le Blanc et Schick d'après laquelle la dissolution d'un métal sous l'influence d'un courant alternatif est due à la formation d'un ion complexe non décomposable par le courant ne s'applique pas au cas du cuivre, du zinc et du nickel comme nous l'avons établi. S'applique-t-elle au cas du platine et du fer? Pas davantage. Cette hypothèse suppose, en effet, que le métal est soluble dans une solution de cyanure lorsqu'on l'emploie comme anode ; ce qui n'est pas.

La dissolution du platine et du fer sous l'influence du courant alternatif doit donc résulter d'une action spéciale que nous ne connaissons pas et dont nous poursuivons l'étude (1).

(École de Physique et de Chimie industrielles, laboratoire d'Électrochimie.)

N° 141. — Préparation d'alcools primaires saturés au moyen des acides correspondants; par **MM. L. BOUVEAULT** et **G. BLANC.**

Nous avons montré dans un précédent mémoire que les acides dérivés monosubstitués de l'acide acétique, de formule générale $R\text{-}CH^2\text{-}CO^2H$, peuvent être aisément transformés par réduction en alcools correspondants. Le même procédé de transformation peut être employé avec succès dans le cas des dérivés di et trisubstitués de l'acide acétique.

Acides du type $\frac{R}{R'}$>$CH\text{-}CO^2H$. — Nous nous sommes adressés à l'acide méthylhexylacétique que nous avons préparé en employant comme matière première l'alcool caprylique de l'huile de ricin.

L'acide méthylhexylacétique est un liquide incolore bouillant à 136° sous 17 mm.; $d_0^4 = 0{,}9098$. Trouvé : C, 67.55; H, 11.61 — calculé pour $C^9H^{18}O^2$: C, 68.1; H, 11.4.

Son *éther éthylique* constitue un liquide incolore, d'odeur fruitée, bouillant à 99° sous 13 mm.; $d_0^4 = 0{,}8759$. Trouvé : C, 70.89, H, 12.07 — calculé pour $C^{11}H^{22}O^2$: C, 70.9; H, 11.8.

La réduction de ce dernier donne avec la plus grande facilité naissance à l'*alcool méthylhexyléthylique*, *2-méthyl octanol-1*, liquide d'odeur douce bouillant à 98-99° sous 16 mm.; $d_0^4 = 0{,}8418$. Trouvé : C, 74.65; H, 14.07 — calculé pour $C^9H^{20}O$: C, 75.0, H, 13.9.

Il était intéressant de se demander ce qui arriverait si les deux radicaux de notre acide disubstitué se soudaient en une chaine

(1) L'étude de la variation de fréquence, en utilisant comme l'ont fait Le Blanc et Schick une série de courants alternativement positifs et négatifs, donnera vraisemblablement des résultats tout différents de ceux obtenus avec le cuivre. Si le platine et le fer se dissolvent, il est probable que la dissolution tendra vers zéro aussi bien avec une fréquence élevée qu'avec une fréquence basse et que cette dissolution passera par un maximum pour une valeur déterminée de la fréquence.

fermée. Aussi avons-nous fait porter nos recherches sur un acide à chaîne fermée hexagonale, l'acide hexahydrobenzoïque (cyclohexane carbonique). Nous avons également préparé cet acide par la méthode de Grignard. en nous servant de chlorocyclohexane dû à la libéralité de M. Brunel que nous sommes heureux de remercier à cette place. On obtient ainsi l'acide hexahydrobenzoïque avec un rendement de près de 80 0/0 et à l'état de pureté parfaite. Il a pu, après éthérification, être transformé avec un bon rendement en *alcool hexahydrobenzylique*, huile incolore un peu épaisse, à odeur mixte de menthe et d'alcool amylique, bouillant à 82° sous 11 mm. Le même produit a été obtenu en même temps par M. Demjarroff dans l'action du trioxyméthylène sur le même dérivé organo-magnésien; $d_0^4 = 0{,}946$. Trouvé : C, 73.36; H, 12.17 — calculé pour $C^7H^{14}O$: C, 73.68; H, 12.28.

Nous l'avons caractérisé au moyen de sa *phényluréthane* qui forme de beaux cristaux blancs en aiguilles, fusibles à 82°, très solubles dans les dissolvants organiques, sauf l'éther de pétrole froid. Trouvé : C, 72.7 et 72.7; H, 8.1 et 8.2 — calculé pour $C^{14}H^{19}NO^2$: C, 72.1; H, 8.2.

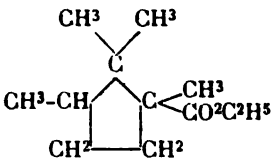
Acides du type $\begin{matrix} R \\ R' \\ R'' \end{matrix}\!\!>\!C\text{-}CO^2H$. — Pour connaître la manière de se comporter des acides $\begin{matrix} R \\ R' \\ R'' \end{matrix}\!\!>\!C\text{-}CO^2H$, nous avons préparé l'acide éthyldiméthylacétique $\begin{matrix} CH^3\text{-}CH^2 \\ CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>\!C\text{-}CO^2H$ et son éther éthylique.

Ce dernier, qui est nouveau, constitue un liquide incolore, d'odeur assez agréable, un peu camphrée, bouillant à 141-142° $d_0^4 = 0{,}883$. Trouvé : C, 66.41; H, 11.17 — calculé pour $C^8H^{16}O^2$: C, 66.7; H, 11.1.

La réduction de cet éther se fait à la manière ordinaire, en prenant les précautions nécessaires quand on a affaire à un alcool de point d'ébullition peu élevé.

L'*alcool éthyldiméthyléthylique* (*22-diméthylbutane-ol-1*) constitue un liquide incolore, d'odeur camphrée assez agréable, il bout à 135°; refroidi à — 15°, il n'a pas cristallisé; $d_0^4 = 0{,}844$. Son point d'ébullition est, ce que laissait prévoir sa constitution, de 22° plus élevé que celui de son homologue inférieur, l'alcool triméthyléthylique. Trouvé : C, 70.41; H, 13.52 — calculé pour $C^6H^{14}O$: C, 70.6; H, 13.7.

La réduction du campholate d'éthyle



était intéressante à un double titre, parce que l'acide correspondant a son carboxyle lié à un carbone quaternaire et en même temps à une chaîne fermée pentagonale. On sait d'ailleurs que son éthérification, comme aussi la saponification de l'éther formé, est des plus laborieuses.

Il a fallu, en effet, traiter à trois reprises le campholate d'éthyle par le sodium et l'alcool pour le transformer dans l'alcool correspondant. Ce dernier constitue un corps très bien cristallisé en belles aiguilles blanches fondant à 60° et bouillant à 213°. Son odeur rappelle celle du bornéol. Trouvé : C, 76.5; H, 12.7 — calculé pour $C^{10}H^{20}O$: C, 76.9; H, 12.8.

La préparation de cet alcool a été tentée par M. Errera (*Gazz. chim. ital.*, t. **22** (2), p. 109, et t. **23** (2), p. 497) au moyen de l'amine correspondante et de l'acide nitreux; mais ce savant a obtenu seulement, par suite d'une transposition, un alcool tertiaire bouillant plus bas, à 203°.

Notre alcool campholique se combine aisément au carbanile en donnant une *phényluréthane* très soluble dans tous les dissolvants organiques et fondant à 45°. Trouvé : C, 74.6; H, 8.8 — calculé pour $C^{17}H^{25}NO^2$: C, 74.2; H, 9.1.

Acides aromatiques. — Les homologues de l'acide benzoïque, sans être des corps saturés, en présentent cependant presque toutes les réactions; l'acide benzoïque se distingue des acides gras en ce que ses éthers-sels ne sont nullement réduits par le sodium et l'alcool absolu. Nous nous proposons d'examiner si cette réaction négative est propre à l'acide benzoïque seul ou à tous les acides aromatiques ayant leur carboxyle fixé au noyau. Nous sommes déjà certains qu'elle ne s'étend pas à tous les acides aromatiques, car nous avons constaté que le phénylacétate d'éthyle est réduit normalement à l'état d'alcool phényléthylique identique de tout point au produit provenant de la réduction de l'aldéhyde phényléthylique.

N° 142. — Action des combinaisons organomagnésiennes sur leurs dérivés carboxylés. Nouvelle méthode de synthèse d'alcools tertiaires; par **M. V. GRIGNARD.**

J'ai montré, il y a quelques années (1), que les combinaisons organomagnésiennes mixtes étaient susceptibles de fixer l'anhydride carbonique pour donner des complexes de la forme RCO^2MgX, dont l'hydrolyse conduisait à l'acide correspondant RCO^2H. Cette méthode a été généralisée depuis par différents chimistes et a déjà permis de réaliser avantageusement la synthèse d'un assez grand nombre d'acides.

Je fis remarquer, un peu plus tard (2), qu'on pouvait s'étonner de ne pas voir les deux atomes d'oxygène de l'anhydride carbonique se comporter de la même manière pour donner des composés de la forme $\begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix} OMgX \\ OMgX \end{matrix}$ dont l'hydrolyse aurait fourni des cétones. C'est alors que dans l'espoir d'élucider cette question, je commençai de nouvelles recherches sur ce sujet.

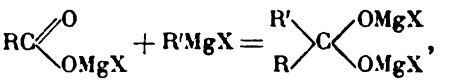
La réaction asymétrique du gaz carbonique s'expliquait par ce fait que, dans les conditions opératoires habituelles, CO^2 se trouve à chaque instant en excès sur l'organomagnésien qui l'environne, et que dans la première phase la vitesse de réaction est beaucoup plus grande que dans la seconde. Il fallait donc, pour pouvoir atteindre cette seconde phase, ou bien diminuer à chaque instant la concentration du gaz carbonique en opérant à chaud, ou bien, en l'absence de CO^2, mettre le produit RCO^2MgX en présence d'un organomagnésien libre. Le premier procédé a réussi à M. Bodroux (3) dans le cas particulier des dérivés dihalogénés du benzène. J'ai préféré étudier le second qui paraissait devoir se prêter à plus de généralité.

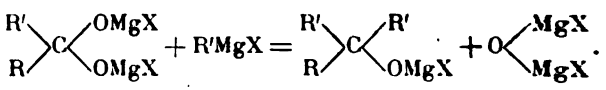
Voici comment j'ai opéré tout d'abord :

Une molécule d'organomagnésien préparée à la manière habituelle est saturée, dans la glace, par du gaz CO^2 sec, de façon à obtenir RCO^2MgX. On chasse alors le gaz non combiné et simplement dissous par quelques instants d'ébullition au B.-M., puis on refroidit et on introduit une nouvelle molécule d'organomagnésien $R'MgX$. La réaction est très modérée et l'introduction peut être faite d'un seul coup. Mais comme l'action de CO^2 sur $RMgX$ n'est

(1) *Thèse de doctorat*, Lyon, 1901; *Ann. Chim. Phys.*, 1901, t. **24**, p. 433.
(2) *Revue gén. des sc.*, 1903, p. 1040.
(3) *Bull. Soc. chim.*, 1904, p. **24**.

jamais complète et qu'au lieu d'une molécule on n'a en général que 0,5 à 0,7 RCO^2MgX, R'MgX se trouve en excès et donne lieu aux deux phases suivantes :





Si bien que, par hydrolyse, on obtient l'alcool tertiaire $R.C(OH):R'^2$. On ne trouve, à côté, qu'une quantité insignifiante de cétone R-CO-R', mais toujours une proportion assez notable de l'acide RCO^2H, ce qui prouve qu'une partie de RCO^2MgX n'est pas entrée en réaction. Cette considération m'a conduit, en vue de l'obtention des alcools, à introduire, non plus 1 mol., mais 3/2 mol. de R'MgX. La méthode ainsi pratiquée donne d'assez bons rendements et elle peut être utilisée avantageusement dans les cas où l'on ne peut se procurer facilement l'éther-sel ou la cétone qui sert habituellement de point de départ pour ces sortes de synthèses.

A titre d'exemple, je vais exposer en détail la synthèse du diéthylisoamylcarbinol.

Diéthylisoamylcarbinol. — Une molécule de $i\text{-}C^5H^{11}MgBr$ ayant été saturée de CO^2 sec, dans la glace, est chauffée pendant quelques instants au B.-M., puis refroidie sous un courant d'eau et on y introduit d'un seul coup, au moyen d'un siphon en verre, 3/2 C^2H^5MgBr préparé à part. Les cristaux qui s'étaient formés dans l'action de CO^2 se redissolvent, le liquide s'échauffe et entre en légère ébullition qui ne dure d'ailleurs qu'assez peu de temps. Dans l'intervalle, il se reforme un nouveau dépôt cristallin. Après 12 heures de repos, on complète la réaction par quelques heures de chauffage au B.-M. On décompose alors sur la glace et on dissout la magnésie par l'acide sulfurique dilué, en laissant la liqueur faiblement alcaline pour éviter de dissoudre une petite quantité d'acide isocaproïque dont le magnésien n'a pas pris part à la réaction. On décante l'éther, on le lave au bicarbonate de soude, on le sèche et on le distille. Le résidu, soumis à la distillation fractionnée, fournit le diéthylisoamylcarbinol bouillant à 83-85° sous 15 mm. (40 à 45 gr.) et quelques grammes de triisoamylcarbinol passant nettement à 143-145° sous 15 mm. et identique

celui dont j'ai réalisé la première synthèse au moyen du phosgène (1).

La présence de ce dernier alcool s'explique aisément par ce fait qu'une petite quantité de $C^5H^{11}MgBr$ a échappé à l'action du CO^2 et a réagi sur son dérivé carboxylé.

Le diéthylisoamylcarbinol est un liquide assez mobile d'odeur fraîche, agréable, qui a donné à l'analyse les résultats suivants. Trouvé : C, 75.86; H, 13.90 — calculé pour $C^{10}H^{22}O$: C, 75.95; H, 13.92.

$$d_0 = 0{,}852, \qquad d^t_{10,4} = 0{,}844, \qquad n_D = 1{,}44092;$$

d'où $$\frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{M}{d} = 49{,}454; \qquad \text{calculé : } R_m = 49{,}63.$$

Son éther acétique a été préparé par chauffage à faible ébullition avec l'anhydride acétique en excès; on déshydrate ainsi environ les trois quarts de l'alcool, tandis que le reste est éthérifié. Cet acétate est un liquide peu odorant qui bout à 93-94° sous 14 mm. Trouvé : C, 72.25; H, 12.34 — calculé pour $C^{12}H^{24}O^2$: C, 72; H, 12.

Méthyl-2 éthyl-5 heptène-5. — Quand on chauffe pendant quelques heures l'alcool précédent à l'ébullition avec de l'anhydride acétique en excès et de l'acétate de sodium fondu, la déshydratation est complète et on obtient uniquement un hydrocarbure qui, après plusieurs rectifications sur le sodium, bout nettement à 157-158° sous 750 mm. C'est un liquide mobile, assez odorant, qui a donné les résultats suivants. Trouvé : C, 85.55; H, 14.34 — calculé pour $C^{10}H^{20}$: C, 85.71; H, 14.29.

$$d_0 = 0{,}7609, \qquad d^t_{11,4} = 0{,}7520, \qquad n_D = 1{,}42708;$$

d'ou $$\frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{M}{d} = 47{,}81; \qquad \text{calculé : } R_m = 47{,}737.$$

La déshydratation de l'alcool initial pouvant se faire de deux manières, il y avait lieu de rechercher laquelle des deux formules :

(I). ou (II).

devait être adoptée.

Malheureusement, lorsqu'on oxyde de tels corps, il est à peu

(1) *Comptes rendus*, 1903, t. 136, p. 815.

près impossible de limiter l'oxydation à la formation d'un acide et d'une cétone; on n'obtient que les produits d'oxydation de cette dernière. Or dans le cas qui nous occupe, on reconnait immédiatement que quelle que soit la place de la double liaison, l'oxydation aboutira toujours aux acides acétique, propionique et valérianique; la question ne sera pas résolue. Aussi ai-je songé à utiliser la méthode d'oxydation préconisée récemment par C. Harries (1) et qui consiste à employer l'oxygène fortement ozonisé. Il y a alors rupture de la molécule à la double liaison et fixation d'un atome d'oxygène sur chaque tronçon. Je devais donc obtenir ici, dans le premier cas, du valéral et de la diéthylcétone, dans le deuxième cas, de l'éthanal et de l'éthylisoamylcétone.

Ne possédant pas les ressources en ozoniseur et en courant électrique mises à profit par le savant allemand, j'ai employé un ozoniseur Châtelain que j'ai actionné par une grosse bobine de Rhumkorff et 5 accumulateurs. J'ai opéré, à la température ordinaire, sur 5 gr. d'hydrocarbure et 25 gr. d'eau, placés dans un ballon à tubulure latérale dont l'extrémité plongeait dans de l'eau refroidie par de la glace. Le passage de l'ozone à travers l'hydrocarbure provoque la production immédiate de fumées blanches assez intenses et, au bout de quelques minutes, on peut déjà déceler dans l'eau du ballon la présence d'un produit aldéhydique, car elle recolore faiblement le réactif de Schiff. Cependant, l'oxydation est extrêmement lente, comme on va le voir. J'ai arrêté l'opération au bout de 6 heures; l'aldéhyde formé est très volatil, car, malgré la lenteur du courant d'oxygène ozonisé, il a passé partiellement dans l'eau glacée qui recolore énergiquement la fuchsine sulfureuse; son odeur ne peut d'ailleurs laisser aucun doute, c'est certainement de l'éthanal. Après avoir décanté la couche huileuse de mon ballon, j'ai essayé d'isoler l'aldéhyde en chauffant la solution aqueuse et de le condenser dans un mélange réfrigérant, mais il y en a si peu qu'il ne se sépare pas de l'eau. J'ai alors distillé 2 à 3 cc. de cette eau et j'ai traité cette solution par le chlorhydrate de semicarbazide et l'acétate de potassium; j'ai obtenu quelques petits cristaux fusibles à 135-137°, mais en quantité beaucoup trop faible pour pouvoir être purifiés. La semicarbazone de l'éthanal, que j'ai préparée pour faire la comparaison, fond à 156-158° en se décomposant. Cette expérience est donc insuffisante pour caractériser l'éthanal, mais elle confirme la présence dans l'eau d'un aldéhyde ou d'une cétone et peut-être de-

(1) *D. ch. G.*, 1903, p. 1933.

deux à la fois, car l'éthylisoamylcétone est un peu soluble dans l'eau.

Quant à la portion huileuse, elle a été soumise à la distillation et elle passe entièrement entre 150 et 160°. On constate par la réaction de Legal que ce liquide contient une très faible quantité de cétone qui se trouve accumulée surtout dans la portion 158-160°. Or, l'hydrocarbure initial bout à 157-158°, la diéthylcétone à 103° et l'éthylisoamylcétone à 163°. On peut donc considérer comme établi, malgré l'insuffisance des moyens d'investigation, que l'oxydation a fourni de l'éthanal et de l'éthylisoamylcétone. Il en résulte que l'hydrocarbure étudié doit répondre à la seconde formule, c'est le méthyl-2 éthyl-5 heptène-5.

Isobutyldiisoamylcarbinol. — Cet alcool a été obtenu par l'action de $C^5H^{11}MgBr$ sur $C^4H^9CO^2MgBr$; c'est un liquide peu mobile, d'odeur butyreuse, qui bout à 126-129° sous 15 mm. Trouvé : C, 78.70; H, 14.26 — calculé pour $C^{15}H^{32}O$: C, 78.94; H, 14.03.

$$d_0 = 0{,}8198, \qquad d^4_{10,4} = 0{,}8416, \qquad n_D = 1{,}44864;$$

d'où $\dfrac{n^2-1}{n^2+2}\dfrac{M}{d} = 72{,}62$; calculé : $R_m = 72{,}668$.

Phényldiéthylcarbinol. — Il a été préparé par l'action de C^2H^5MgBr sur $C^6H^5CO^2MgBr$; c'est un liquide assez mobile, d'odeur aromatique, qui bout à 101-102° sous 11 mm. Trouvé : C, 80.36; H, 9.82 — calculé pour $C^{11}H^{16}O$: C, 80.49; H, 9.75.

$$d_0 = 1{,}0029, \qquad d^4_{11} = 0{,}9936, \qquad n_D = 1{,}52672;$$

d'où $\dfrac{n^2-1}{n^2+2}\dfrac{M}{d} = 50{,}72$; calculé : $R_m = 50{,}969$.

Cet alcool est accompagné d'une petite quantité de son produit de déshydratation; cet hydrocarbure, qui ne peut répondre qu'à la formule $C^6H^5-\overset{\displaystyle C^2H^5}{\overset{|}{C}}=CH-CH^3$ (phényl-1 éthyl-1 propène-1 ou α-éthylpropénylbenzène), est un liquide assez mobile, d'odeur forte, aromatique, qui, après deux distillations sur le sodium, bout à 195-197° sous 750 mm.

Dans l'opération précédente, le rendement est sensiblement établi par la production d'une notable proportion d'éthyldiphénylcarbinol, identique à celui préparé pour la première fois par

M. Masson (1), mais parfaitement distillable à 171-173° (corr.) sous 14 mm.; après deux cristallisations dans l'alcool, il fond à 94-95°, comme l'ont indiqué récemment C. Hell et H. Bauer (2). Sa présence s'explique tout naturellement par ce fait que, dans l'action de CO^2 sur C^6H^5MgBr, il se fait une certaine quantité de benzophénone, ainsi que l'a déjà signalé Schrœter (3).

Les deux dernières synthèses ont été réalisées uniquement pour étudier la méthode et non pour instituer des modes de préparation, car il est bien évident que, dans ces deux cas, il serait préférable de partir des éthers valérianique ou benzoïque que l'on peut se procurer très facilement.

Cas particulier. — Mais il n'en est plus de même pour l'éther phénylacétique; aussi était-il intéressant d'essayer l'application de la méthode sur $C^6H^5CH^2CO^2MgCl$ obtenu au départ du chlorure de benzyle.

Sur ce composé, refroidi au-dessous de 0°, j'ai fait tomber d'un seul coup 3/2 mol. de C^2H^5MgBr. Les cristaux primitivement formés se dissolvent comme précédemment, puis presque aussitôt, sans échauffement notable, commence un dégagement lent et régulier d'un gaz combustible, qui ne fixe pas le brome et que la combustion eudiométrique a identifié avec l'éthane. Sa formation provient de ce que, dans $C^6H^5CH^2CO^2MgBr$, le CH^2 central contient un atome d'H mobile qui donne avec C^2H^5MgBr :

$$\begin{matrix} C^6H^5\text{-}CH\text{-}CO^2MgBr \\ \quad\quad | \\ \quad\quad MgBr \end{matrix} + C^2H^6.$$

Pour remplacer l'organomagnésien ainsi détruit, j'ai rajouté dans le ballon une mol. de C^2H^5MgBr, et j'ai chauffé au B.-M. pendant 20 heures. Après traitement habituel, la portion neutre ne m'a fourni que du toluène et du dibenzyle, mais pas de quantité appréciable de l'alcool cherché (benzyldiéthylcarbinol). Quant à la solution magnésienne, elle m'a donné abondamment de l'acide phénylacétique.

Ainsi le voisinage du groupement CH^2 électronégatif a empêché le groupement $-CO^2MgBr$ de réagir normalement et il est probable qu'il en serait encore de même si l'on opérait avec l'éther phénylacétique. C'est le même phénomène que j'ai déjà eu l'occa-

(1) *Comptes rendus*, 1902, t. 135, p. 533.
(2) *D. ch. G.*, 1904, p. 230.
(3) *D. ch. G.*, 1903, p. 3005.

sion de signaler sur l'éther acétylacétique (1) et qui a été également observé par Zelinsky sur l'acétylacétone (2); et l'on voit, par l'exemple d'aujourd'hui, qu'il n'est pas nécessaire d'invoquer dans les deux premiers cas la présence de la forme énolique. Il devient alors assez curieux de constater que d'autres corps, comme le malonate d'éthyle et l'éther cyanacétique, qui contiennent un groupement CH^2 électronégatif, sont cependant susceptibles de réagir normalement sur les combinaisons organomagnésiennes, ainsi que cela résulte des recherches de MM. Valeur (3) et Blaise (4).

Les recherches précédentes appelaient une seconde partie, à savoir la détermination des conditions dans lesquelles la réaction étudiée pouvait être limitée à la production des cétones. Mais dès le mois de novembre dernier, M. Houben m'ayant informé qu'il avait commencé l'étude de la même question et qu'il avait déjà obtenu un certain nombre de cétones, une entente amicale est intervenue entre nous, à la suite de laquelle j'ai renoncé à m'occuper de cette seconde face du problème que M. Houben a traitée en complète indépendance de mon propre travail et qui sera publiée prochainement.

P. S. — Ce mémoire était déjà à l'impression lorsque Klages a montré (*D. ch. G.*, 1904, p. 1723) que CH^3MgI et C^2H^5MgI réagissent normalement, avec de bons rendements, sur l'éther phénylacétique. Ce résultat ne doit pas être dû à l'emploi de C^2H^5MgI, au lieu de C^2H^5MgBr, mais plutôt à la différence de négativité des deux groupements $-CO^2C^2H^5$ et $-CO^2MgBr$.

(Institut de chimie de Lyon, laboratoire de chimie générale.)

N° 143. Sur la préparation des éthers acétylacétiques α-monosubstitués; par M. René LOCQUIN.

Ayant dû préparer, à titre de matières premières, des quantités relativement importantes de divers éthers acétylacétiques α-substitués, j'ai employé la méthode classique qui consiste à faire réagir les carbures halogénés sur l'éther acétylacétique sodé en solution alcoolique.

(1) *Comptes rendus*, 1902, t. 134, p. 849; *Ann. Chim. Phys.*, 1902, t. 27, p. 548.
(2) *D. ch. G.*, 1902, p. 2138.
(3) *Comptes rendus*, 1901, t. 132, p. 833.
(4) *Ibid.*, 1901, t. 132, p. 978.

Il ne sera peut-être pas inutile de résumer ici les conditions expérimentales qui m'ont donné les meilleurs résultats.

1° Pour la préparation de l'alcoolate de sodium il est indispensable d'employer de l'*alcool absolu;* toute trace d'humidité abaisse considérablement les rendements;

2° Lorsqu'on part de l'acétylacétate d'*éthyle* il est nécessaire — sous peine de produire des subtitutions des radicaux alcooliques entre eux — d'opérer au sein de l'*éthylate* de sodium;

Inversement, si l'on part de l'acétylacétate de *méthyle*, on emploiera du *méthylate* de sodium ;

3° Il faut avoir soin de verser par petites portions, en évitant un échauffement trop brusque, l'alcoolate de sodium dans l'éther acétylacétique et non *vice versa*;

4° Il est avantageux d'abandonner ensuite le tout à l'abri de l'humidité pendant plusieurs heures avant d'ajouter le carbure halogéné.

Un léger excès (1/20 de molécule en plus) d'éther acétylacétique est très favorable à la réaction ;

5° L'iode pouvant être aisément régénéré, il est indiqué d'employer comme carbures halogénés les *iodures alcooliques*.

Avec les bromures, la réaction se fait moins facilement et moins complètement.

Avec les chlorures, elle n'a pour ainsi dire pas lieu ;

6° Après addition de l'iodure à la solution alcoolique du dérivé sodé de l'éther β-cétonique, il est préférable de chauffer le tout à l'autoclave (1) au bain d'eau salée aux environs de 105° pendant 6 ou 7 heures, plutôt que de chercher à chauffer moins longtemps en élevant la température;

7° L'alcool en excès doit être chassé directement en chauffant au bain d'eau salée, avec ou sans colonne suivant les cas, mais en évitant d'introduire toute trace d'humidité.

On reprend ensuite le résidu par l'eau; on extrait à l'éther et on lave la solution éthérée au carbonate de soude et à l'hyposulfite.

8° La rectification de l'éther β-cétonique doit être faite sous une pression aussi réduite que possible.

En suivant ces prescriptions, le rendement moyen net, fourni par les iodures alcooliques *primaires* oscille entre 75 et 85 0/0 de la théorie suivant le poids moléculaire de l'éther en jeu.

Avec les iodures alcooliques *secondaires*, le rendement ne

(1) Voir à ce propos la note de la page 591 du présent bulletin

dépasse pas, quoi qu'on fasse, 50 à 55 0/0 par suite de la formation suivant l'équation :

$$R\text{-}CHI\text{-}CH^3 = R\text{-}CH{=}CH^2 + HI,$$

d'une certaine quantité d'hydrocarbure non saturé correspondant à l'éther iodhydrique employé.

Nouveaux éthers acétylacétiques préparés.

1° *Isoamylacétylacétate d'éthyle.* — Cet éther, quoique décrit dans tous les traités, n'avait en réalité jamais été obtenu à l'état de pureté.

En effet, l'iodure ou le bromure d'isoamyle employés jusqu'alors comme réactifs sur le sodacétylacétate d'éthyle, provenaient de l'alcool amylique du commerce qui, on le sait, est un produit de constitution très variable.

L'éther isoamylacétylacétique que je décris ci-dessous a, au contraire, été préparé en partant de l'*iodure d'isoamyle synthétique* dont j'ai parlé dans un mémoire précédent (1). Par suite, il possède certainement la formule $\begin{matrix}(CH^3)^2{=}CH\text{-}CH^2\text{-}CH^2\\ CH^3\text{-}CO\text{-}CH\text{-}CO^2C^2H^5\end{matrix}$.

Il constitue un liquide mobile bouillant nettement à 114-115° sous 12 mm.; $D_4^0 = 0{,}957$. Je l'ai caractérisé par sa pyrazolone qui sera décrite dans le mémoire suivant;

2° *Octyl* (secondaire) *acétylacétate d'éthyle*

$$\begin{matrix}C^6H^{13}\text{-}CH\text{-}CH^3\\ CH^3\text{-}CO\text{-}CH\text{-}CO^2C^2H^5\end{matrix},$$

— Alors que l'octyl (primaire) acétylacétate d'éthyle, résultant de la réaction de l'iodure d'octyle primaire normal sur l'éther acétylacétique sodé, a été décrit par Guthzeit (2), je n'ai nulle part trouvé décrit l'octyl (secondaire) acétylacétate d'éthyle et cependant, l'iodure d'octyle secondaire est un produit beaucoup moins rare que l'iodure d'octyle primaire car on l'obtient très facilement avec des rendements de 90 0/0 de la théorie en traitant par l'iode et le phosphore suivant le procédé Bouïs (3) l'alcool caprylique de l'huile de ricin.

(1) Voir plus haut page 600 de ce bulletin.

(2) Guthzeit, *Liebig's Annalen*, 1880, t. 204, p. 2; extrait *Bull. Soc. chim.*, 1881, t. 35, p. 613.

(3) Bouïs, *Ann. Chim. Phys.*, 3e série, 1855, t. 44, p. 128.

L'octyl (secondaire) acétylacétate d'éthyle s'obtient avec un rendement de 45 à 50 0/0 de la théorie. Il constitue un liquide incolore, légèrement visqueux et bouillant à 152° sous 17 mm.; $D_4^0 = 0,944$.

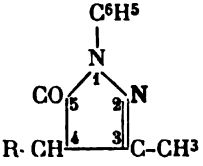
Analyse : subst. 0gr,2549; H^2O, 0gr,2500; CO^2, 0gr,6458 — soit en centièmes, trouvé : C, 69.26; H, 10.90 — calculé pour $C^{14}H^{26}O^3$: C. 69.42; H, 10.74.

Cet éther β-cétonique donne une pyrazolone cristallisée dont je parlerai plus loin.

N° 144. — Sur les pyrazolones dérivant des éthers acétylacétiques α-monosubstitués; par M. René LOCQUIN.

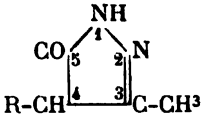
Plusieurs expérimentateurs ont fait réagir la phénylhydrazine sur les divers éthers acétylacétiques α substitués.

Ils ont obtenu ainsi un certain nombre de phénylpyrazolones substituées du type



M. Rothenburg (1) est au contraire la seule personne dont il soit fait mention comme ayant employé l'hydrazine elle-même.

En partant du méthylacétylacétate et du diméthylacétylacétate d'éthyle, cet auteur a obtenu la 3.4-diméthylpyrazolone et la 3.4.1-triméthylpyrazolone qui sont les seuls corps décrits dans la série des homologues possibles du type



L'action de l'hydrate d'hydrazine sur les éthers β-cétoniques donnant, comme M. Bouveault et moi (2) l'avons exposé antérieurement des produits généralement très bien cristallisés, j'ai préféré caractériser les nouveaux éthers acétylacétiques α substitués

(1) ROTHENBURG, *Journ. f. prakt. Ch.* (2), 1895, t. 52, p. 40; extrait *Bull. Soc. chim.*, 3e série, 1896, t. 16, p. 177.

(2) BOUVEAULT et LOCQUIN, voir page 592 du présent bulletin.

dont j'ai parlé dans le mémoire précédent, en les traitant par ce réactif plutôt que par la phénylhydrazine.

En outre, comme j'avais préparé, en vue d'autres recherches, un certain nombre d'éthers analogues déjà connus, j'ai profité de l'occasion pour étendre à ceux-ci la même réaction et pour connaître ainsi les propriétés des dérivés correspondants.

Les pyrazolones dérivant des éthers *acétylacétiques* α substitués se forment de la même manière que les pyrazolones précédemment décrites par M. Bouveault et moi, et correspondant aux éthers *acylacétiques* α substitués.

Les propriétés générales de celles-ci et de celles-là sont d'ailleurs identiques entre elles.

1° *Dérivé de l'éther éthylacétylacétique* ou *méthyl-3-éthyl-4-pyrazolone-5* $C^6H^{10}ON^2$. — Comme je l'ai dit plus haut (voir p. 593) ce produit fond en se décomposant à 190-191° (195-196° corr.) sur le bain de mercure;

2° *Dérivé de l'éther éthylacétylacétique* ou *méthyl-3-éthyl-4-pyrazolone-5* $C^7H^{12}ON^2$. — Ce composé cristallise en fines aiguilles par refroidissement d'un mélange d'alcool et de pétrole 60-80° bouillant. Il cristallise aussi par refroidissement de l'alcool étendu bouillant et fond à 206-207° (212-213° corr.) en se sublimant, sur le bain de mercure. Trouvé : C, 59.93; H, 8.87; N, 20.03 — calculé pour $C^7H^{12}ON^2$: C, 60.00; H, 8.57; N, 20.00;

3° *Dérivé de l'éther isobutylacétylacétique* ou *méthyl-3-isobutyl-4-pyrazolone-5* $C^8H^{14}ON^2$. — Fines aiguilles peu solubles dans l'alcool et dans l'éther, insolubles dans le pétrole ainsi que dans l'eau froide; solubles dans l'eau bouillante et dans l'alcool bouillant, et fondant vers 230° (237° corr.) sur le bain de mercure. Trouvé : C, 62.06; H, 9.42; N, 18.17 — calculé pour $C^8H^{14}ON^2$: C, 62.34; H, 9.09; N, 18.18;

4° *Dérivé de l'éther amyl (normal) acétylacétique* ou *méthyl-3-amyl-4-pyrazolone-5* $C^9H^{16}ON^2$. — Ce composé fond à 182-183° (186-187° corr.) sur le bain de mercure et cristallise en lamelles brillantes par refroidissement de l'alcool étendu ou du benzène bouillante. Trouvé : C, 64.50; H, 9.90; N, 16.99 — calculé pour $C^9H^{16}ON^2$: C, 64.29; H, 9.52; N, 16.70;

5° *Dérivé de l'éther isoamyl (synthétique) acétylacétique* ou *méthyl-3-isoamyl-4-pyrazolone-5* $C^9H^{16}ON^2$. — Cristallisée dans l'alcool étendu ou dans un mélange de pétrole 60-80° et d'alcool absolu, cette pyrazolone se présente sous forme de paillettes fon-

dant à 211-212° (217-218° corr.) sur le mercure. Trouvé : C, 64.20; H, 9.77; N, 17.13 — calculé pour $C^9H^{16}ON^2$: C, 64.29; H, 9.52. N, 16.70;

6° *Dérivé de l'éther octyl* (*primaire normal*) *acétylacétique* ou *méthyl-3-octyl-4-pyrazolone-5* $C^{12}H^{22}ON^2$. — Ce produit qui se forme un peu plus difficilement que les précédents est assez soluble dans le pétrole 60-80 bouillant; il est très peu soluble dans l'éther à froid et se dépose du benzène bouillant en lamelles à reflets métalliques fondant à 178° (182° corr.) sur le bain de mercure. Trouvé : C, 68.56; H, 10.46; N, 13.13 — calculé pour $C^{12}H^{22}ON^2$: C, 68.57; H, 10.48; N, 13.33;

7° *Dérivé de l'éther octyl* (*secondaire*) *acétylacétique* ou *méthyl-3-octyl* (*second*) *4-pyrazolone-5* $C^{13}H^{22}ON^2$. — Peu soluble dans le pétrole ce composé cristallise bien par évaporation de l'éther et fond à 135° (137° corr.) sur le bain de mercure. Trouvé : C, 68.45; H, 10.55; N, 13.39 — calculé pour $C^{12}H^{22}ON^2$: C, 68.57. H, 10.48; N, 13.33.

(Laboratoire de chimie organique de la Faculté des sciences de Paris.)

N° 145. — Action du chlorure de diazobenzène sur la diphénylamine; par MM. Léo VIGNON et A. SIMONET.

Le composé diazoaminé correspondant à l'action du chlorure de diazobenzène sur la diphénylamine n'a pas été obtenu.

Nous avons préparé ce corps à l'état de pureté, par une méthode qui semble susceptible de généralisation et que nous avons l'intention d'étendre aux produits de copulation de la diphénylamine et des bases analogues.

Préparation du phényldiazoamidobenzène. — A une solution alcoolique contenant 1 molécule de chlorhydrate d'aniline et un peu moins de 1 molécule de diphénylamine, on ajoute 1 molécule de nitrite de sodium en solution aqueuse, la température du mélange devant être de 18 à 20°; après un quart d'heure, on précipite le corps formé par de l'eau glacée.

Les proportions suivantes nous ont donné les meilleurs résultats : 10 gr. aniline, 9^{cc},5 HCl à 22°, 17^{gr},5 diphénylamine, 350 cc. alcool à 93°, 7^{gr},4 NO^2Na dissous dans 50 cc. d'eau à 18-20°, réaction, 15 minutes; précipitation par 500 cc. d'eau à 0°.

Le précipité, recueilli par filtration à la trompe, lavé à l'eau glacée, séché sur brique en plâtre, pèse 30 gr. environ; il est com-

titué par un corps jaune cristallisé en paillettes, très soluble dans l'alcool. On le purifie facilement par dissolution dans l'alcool et précipitation fractionnée par l'eau; en effectuant trois fois le traitement (dissolution de 30 gr. de produit brut dans 150 cc. d'alcool à 93°, précipitation par 50 cc. d'eau et en rejetant chaque fois le produit dissous). On obtient finalement un produit pur qui, étant séché sur brique poreuse, pèse environ 20 gr. et renferme 12,6 0/0 d'eau.

Ce corps desséché à la température ordinaire dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique, est en paillettes cristallines jaunes clair.

Analyses. — Nous avons dosé le carbone, l'hydrogène, l'azote total; l'azote diazoïque a été dosé en chauffant un poids donné de substance avec de l'acide sulfurique à 50 0/0 d'eau et en mesurant l'azote dégagé. Voici les résultats :

	Calculé pour $C^6H^5N^2N(C^6H^5)^2$.	Trouvé.
Carbone	79.12	78.58
Hydrogène	5.49	6.29
Azote total	15.38	15.71
	99.99	100.58
Azote diazoïque	10.25	8.60

Propriétés. — Corps peu stable, se décompose lentement à l'air, à la température ordinaire en noircissant; chauffé, il commence à se décomposer assez rapidement à 100°; de 175 à 180°, il décrépite en produisant de petites détonations.

Point de fusion, 47°; insoluble dans l'eau, légèrement soluble en rose dans l'eau contenant 10 0/0 HCl; la solution dégage de l'azote par élévation de température, presque insoluble dans les dissolutions alcalines, très soluble dans l'alcool, l'éther et le benzène.

Le corps a une réaction faiblement basique : on peut former un chlorhydrate par un courant de HCl sec passant dans sa solution benzénique. Ce chlorhydrate est violet, il est peu stable, il se décompose à l'air, se dissocie par addition d'eau et fond en se décomposant vers 135°.

Le chlorure de platine donne une combinaison qui s'obtient facilement en ajoutant à une solution alcoolique de 2 molécules de phényldiazoamidobenzène une solution aqueuse renfermant 1 molécule $PtCl^4$ et 2 molécules HCl : on obtient un corps jaune rougeâtre, se décomposant sans fondre vers 100-105°, dégageant de l'azote par les acides étendus.

L'action des acides met hors de doute la constitution du corps préparé. Les acides étendus à 10 0/0 le décomposent à 50-60°. Les acides à 50 0/0 donnent une décomposition déjà sensible à 25°. Ces produits de décomposition sont constitués par de l'azote, de la diphénylamine et du phénol suivant :

$$C^6H^5N=N-N(C^6H^5)^2 + H^2O = C^6H^5OH + (C^6H^5)^2-NH + N^2.$$

Ce phényldiazoamidobenzène se transforme presque complètement en dérivé amidoazoïque, suivant la migration connue quand on le chauffe à 70° pendant 48 heures, en observant des conditions de concentration et de temps favorables (20 mol. de diphénylamine, 0,2 mol. de chlorhydrate de diphénylamine, 1 mol. de phényldiazoamidobenzène).

En résumé, le corps obtenu est bien constitué par du phényldiazoamidobenzène.

$$C^6H^5N=N-N(C^6H^5)^2.$$

La méthode employée pour le préparer paraît s'appliquer à la préparation de toute une série de corps diazoamidés nouveaux, dérivés de la diphénylamine et des bases analogues.

N° 146. — Limite de copulation du diazobenzène et du phénol.

par M. Léo VIGNON.

On sait que des dérivés diazoïques se copulent avec les phénols en donnant des composés azoïques; certains de ces composés peuvent être copulés à leur tour avec les dérivés diazoïques en donnant des diazos.

J'ai étudié ce phénomène et cherché la limite de ces copulations successives en prenant comme point de départ le diazobenzène et le phénol.

La préparation du paraoxyazobenzène $C^6H^5N^2C^6H^4OH$ par réaction de $C^6H^5N^2Cl$ sur C^6H^5OH a été réalisé par Mazzara (*Gazz. chim. ital.*, t. 9, p. 424). En étudiant la formation de ce corps, j'ai amélioré les conditions de sa préparation en quadruplant le rendement.

On emploie 40 gr. aniline, 34 gr. NO^2Na, 120 cc. HCl 22°, eau et glace 200 gr., le diazo formé est copulé à 0° avec une solution de 42 gr. C^6H^5OH, 20 gr. KOH, 200 cc. eau, il se forme par agitation un précipité jaune clair qu'on filtre, essore, purifie par cristallisation dans l'alcool : on obtient finalement 65 gr. de produit pur fusible à 148° (rendement théorique 85 gr., rendement par la méthode Mazzara 15 gr. fus. à 142°).

Phénolbidiazobenzène. — Ce corps s'obtient par simple mélange en milieu alcalin, d'une solution aqueuse de $C^6H^5N^2Cl$ avec $C^6H^5.N^2.C^6H^4OH$ (aniline 20 gr., NO^2Na 17 gr., HCl à 22° 60 cc., eau et glace 200 cc., donnent $C^6H^5N^2Cl$ qu'on mélange à 43 gr. paraoxyazobenzène dissous dans solution aqueuse de 15 gr. KOH maintenue à 0°) On obtient un abondant précipité rouge brun qui est recueilli, purifié par cristallisations successives dans l'alcool, on obtient finalement 15 gr. de produit pur fus. à 123-124° (théorie 60 gr., une certaine quantité de paraoxyazobenzène échappe à la copulation).

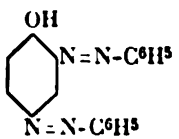
Le phénolbidiazobenzène peut s'obtenir dans de bien meilleures conditions par copulation de 2 molécules $C^6H^5N^2Cl$ réagissant sur 1 molécule C^6H^5OH en partant de chlorure de diazobenzène 15 gr., eau et glace 150 gr., phénol 5 gr., KOH 8 gr., eau et glace 100 gr., on obtient 13 gr. de produit pur fondant à 123-124° (théorie 16 gr.).

Le phénolbidiazobenzène est cristallisé en paillettes rouge brun, insoluble dans l'eau, très soluble dans l'éther et le benzène, un peu soluble dans l'alcool à 98°, davantage dans l'alcool absolu. Très soluble dans les solutions alcalines il répond à la formule $(C^6H^5N^2)^2.C^6H^3OH$.

Ce corps a déjà été obtenu par Griess en faisant agir le carbonate de potassium sur le chlorure de diazobenzène.

J'ai constaté qu'il se formait également par l'action de la potasse caustique sur le chlorure de diazobenzène : ces réactions décomposent en effet le chlorure de diazobenzène en donnant du phénol, qui s'unit au fur et à mesure de sa formation avec le chlorure de diazobenzène non décomposé.

Le nitrate de diazobenzène réagissant sur le paraoxyazobenzène en solution potassique, le chlorure de diazobenzène agissant sur l'acide paraoxybenzoïque donnent naissance au même composé, mais le mode de formation le plus avantageux consiste d'après mes expériences à faire agir 2 molécules $C^6H^5N^2Cl$ sur 1 molécule C^6H^5OH. Ce phénolbidiazobenzène a la constitution suivante :



En comparant les points de fusion du phénolbidiazobenzène obtenu par Griess, ou par les deux méthodes que j'ai employées, on trouve des différences (Griess avait indiqué 131°) que j'ai

cherché à éclaircir; en réalité ces différences proviennent de purifications insuffisantes.

En effet le phénolbidiazobenzène obtenu par une quelconque des trois méthodes, quand il est complètement purifié par un grand nombre de cristallisations dans l'alcool fond à 123°. Ce point de fusion ne varie pas par un chauffage de 3 heures à 80°, ni par dissolution dans KOH et précipitation par HCl.

Formation du phénol-tridiazobenzène. — Pour obtenir ce corps, j'ai fait réagir successivement :

1° $C^6H^5N^2Cl + (C^6H^5N^2)^2C^6H^3.OK.$

2° $2(C^6H^5N^2Cl) + C^6H^5.N^2.C^6H^4OK + KOH.$

3° $3(C^6H^5N^2Cl) + C^6H^5OK + 2KOH.$

Les résultats ont été nuls et en variant les conditions de la réaction on n'a obtenu aucune trace de phénoltridiazobenzène. Des analyses ont prouvé qu'on obtenait soit du paraoxyazobenzène $C^6H^5.N^2.C^6H^4.OH$ f. à 148°, soit du phénolbidiazobenzène $(C^6H^5N^2)^2C^6H^3.OH$ f. à 123°.

On a trouvé pour le dosage de l'azote dans les produits provenant de :

	N p. 100.	Calculé pour bidiazo.	Calculé pour tridiazo.
$3(C^6H^5N^2Cl) + C^6H^5OH$	18.65	18.54	20.60
$[C^6H^5N^2Cl + (C^6H^5N^2)^2C^6H^3OH]$.....	18.83	»	»

En résumé par action directe de 1 molécule de chlorure de diazobenzène sur 1 molécule de phénol on obtient du paraoxyazobenzène; 2 molécules de chlorure de diazobenzène forment avec 1 molécule de phénol du phénolbidiazobenzène en quantité sensiblement théorique.

La formation de ce corps représente la limite de la copulation. Le phénoltridiazo n'a pu être obtenu dans aucun cas.

EXTRAITS DES MÉMOIRES FRANÇAIS

Recherches sur la coagulation de l'amidon; A. FERNBACH et **J. WOLFF** (*Ann. de l'Inst. Past.*, t. **18**, n° 3, p. 165-180; 25 mars 1904). — En faisant agir en présence de chloroforme des macérations de grains encore verts sur de l'amidon solubilisé par le chauf-

fage à l'autoclave pendant 3 à 4 heures à 135-140°, on obtient au bout d'un temps variable un précipité formé amidon coagulé. Cette transformation est due à une diastase l'amylo-coagulase. Le phénomène est souvent retardé ou supprimé par la présence constante de l'amylase qui solubilise l'amidon en le saccharifiant. La présence constante de l'amylase pourrait faire supposer que la précipitation est due à une réversibilité de l'action de cette diastase; mais la température de destruction de l'amylo-coagule (60-63°) de beaucoup inférieure à celle de l'amylase (80°) en fait une diastase fort différente. Un extrait de malt chauffé 5 heures à 63° liquéfie encore très bien l'amidon mais ne donne plus aucune précipitation. Les auteurs se sont aussi assurés que la coagulation n'était pas due à l'action des produits de la saccharification : une solution d'amidon de concentration double de la concentration habituelle a été coagulée comme à l'ordinaire, puis filtrée et bouillie, elle a été ensuite mélangée avec la solution d'amidon primitive sans produire aucune précipitation, par contre additionnée d'extrait de malt la coagulation s'est faite comme à l'ordinaire.

Le produit résultant de l'action de l'amylo-coagulase sur l'amidon renferme une proportion variable d'amylo-cellulose (amidon rétrogradé de Maquenne). C. HEUPEL.

Études sur les microbes nitrificateurs; **E. BOULLANGER** et **L. MASSOL** (*Ann. de l'Inst. Past.*, t. **18**, n° 3, p. 181-196; 25 mars 1904.) — Les auteurs ont vérifié que l'on peut dans les fermentations nitreuses remplacer le carbonate de magnésie par le carbonate de n'importe quelle base commune. La nitrification réussit aussi avec un grand nombre de sels ammoniacaux; elle est faible avec les arséniate, iodure, citrate et oxalate, mais elle s'effectue très bien avec les borate et fluorhydrate; enfin le ferment nitrique oxyde à peu près tous les nitrites. On a constaté jusqu'ici qu'en ensemençant les deux ferments nitreux et nitriques sur une solution ammoniacale la fermentation nitrique ne commence que lorsque la fermentation nitreuse est achevée. Ce phénomène paraît être dû à l'action de l'ammoniaque sur le ferment nitrique dont elle gêne la reproduction, sans empêcher la fonction oxydante. A partir de la dose de 10 milligr. d'ammoniaque par litre le retard dans la nitrification devient sensible. On voit pourtant couramment la symbiose se produire dans les lits bactériens d'épuration des eaux résiduaires : la formation de nitrite pouvant être insensible. Lorsqu'après avoir obtenu une culture avec les deux microbes ensemencés simultanément on remplace aseptiquement le

liquide épuisé par une quantité égale de bouillon neuf, on obtient alors une symbiose parfaite avec une très faible production de nitrite, on peut même obtenir du premier coup la symbiose en ensemençant très copieusement les deux ferments dans les petits tonneaux roulants en verre décrits dans un mémoire précédent (*Ann. de l'Inst. Past.*, t. **17**, n° 7, p. 492-515 ; juillet **1903**).

C. HEUPEL

Sur les fluochlorures, les fluobromures et les fluoiodures des métaux alcalino-terreux; **Ed. DEFACQZ** (*C. R.*, t. **138**, p. 197; 25.1.1904). — Le *fluochlorure de baryum* $BaF^2,BaCl^2$ s'obtient en chauffant vers 1000° pendant 2 heures un mélange de 10 p. MnF^2 et 40 p. $BaCl^2$. Le produit concassé est lavé à l'eau froide jusqu'à ce que l'eau de lavage ne donne plus qu'un léger louche avec NO^3Ag; le résidu cristallin est repris par l'alcool à 95 et, après plusieurs décantations, on isole un produit cristallisé en lamelles incolores et transparentes, $d_{18} = 4{,}51$. Ce corps est insol dans l'alcool et indécomposable par lui; lentement décomposable par l'eau froide, plus rapidement à chaud; décomposable aussi par les acides acétiques, HCl et NO^3H.

Le *fluobromure de baryum* BaF^2BaBr^2 a une densité de 4.96, le fluoiodure BaF^2BaI^2, une densité de 5.21. Leurs propriétés sont identiques à celles du fluochlorure, ils sont plus facilement dissociables par l'eau.

Les conclusions générales de ce travail sont les suivantes (voir aussi *C. R.*, t. **137**, p. 1251). 1° Entre 800 et 1400° le fluorure manganeux réagit sur les chlorures, bromures et iodures alcalino-terreux. Il se forme du fluorure alcalino-terreux et un chlorure, bromure ou iodure de Mn; 2° D'autre part, les chlorure, etc. de Mn peuvent réagir sur le fluorure alcalino-terreux, de telle sorte qu'un équilibre s'établit entre les 2 réactions. Il se formera des fluorures alcalino-terreux quand on mélangera au fluorure manganeux un grand excès de sel halogéné alcalino-terreux. Il se formera des fluochlorures, fluobromures, fluoiodures alcalino-terreux quand on emploiera les quantités théoriques demandées par l'équation :

$$MnF^2 + 2MY^2 = MF^2,MY^2 + MnY^2.$$

R. MARQUIS.

5 Juillet 1904 3e série, t. XXXI-XXXII, n° 13

BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

COMPRENANT

LE PROCÈS-VERBAL DES SÉANCES, LES MÉMOIRES

PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ

L'ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

PUBLIÉS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER

LA REVUE DES BREVETS, ETC.

COMMISSION D'IMPRESSION :

MM. G. ANDRÉ, V. AUGER, A. BÉHAL, G. BERTRAND, A. GAUTIER, M. HANRIOT, H. MOISSAN.

RÉDACTEURS :

MM. P. ADAM, V. AUGER, BLAISE, L. BOURGEOIS, L. BOUVEAULT, J. KER, COPAUX, A. CORVISY, M. DELACRE, DESGREZ, J. DUPONT, FERNBACH, FREUNDLER, HÉBERT, LAMBLING, LESPIEAU, MARQUIS, F. REVERDIN, TH. SCHNEIDER, SIMON, VALEUR, VEZES, WAHL, ED. WILLM.

Secrétaire de la rédaction : M. BÉHAL.

Ce numéro contient :

Procès-verbaux et Mémoires ..... Tome XXXI, p. 769 à 832

Analyse des Travaux étrangers..... Tome XXXII, p. 753 à 852

Le *Bulletin* paraît en deux parties : **Mémoires — Travaux étrangers**, destinées à être, en fin d'année, classées et reliées séparément. Il est servi gratuitement à tous les membres de la Société.

Les personnes étrangères à la Société peuvent s'abonner aux prix suivants :

UN AN. Paris, 30 fr. — Départements, 32 fr. — Union postale, 33 fr.

Périodicité bi-mensuelle (5 et 20 de chaque mois).

Les abonnements peuvent être pris aux bureaux de la Société, 8, rue Favart

PARIS

MASSON ET Cie, EDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, Boulevard Saint Germain (6e)

1904

JOURNAL DE CHIMIE PHYSIQUE

A la suite d'un arrangement passé avec l'Éd[illegible] « Journal de Chimie physique », le prix de l'abonnement à ce recueil a été réduit de 25 fr. à 23 fr. par an pour les Membres de la Société Chimique.

Pour être mises au bénéfice de ce prix réduit, les demandes d'abonnement doivent être adressées directement A l'Administration du « Journal de Chimie physique », 4, rue du Vieux-Collège, à Genève, accompagnées d'un mandat-postal de 22 fr. et d'une bande justificative du « Bulletin de la Société Chimique » de l'année courante.

GRANDS PRIX

PARIS 1889 & 1900

DE LAIRE & C[illegible]

92, Rue Saint-Charles, PARIS

PRODUITS DE CHIMIE ORGANIQUE

USINES

92, Rue Saint-Charles et Quai des Moulineaux,

(PARIS) — (ISSY)

INSTRUMENTS DE PRÉCISION ET V[illegible]

CONSTRUCTEUR

G. BERLEMONT, 11, rue Cujas — Paris

Chargé des Cours de Travail du Verre à l'École de Physique [illegible] et à la Faculté des Sciences de Paris

INSTALLATION TECHNIQUE DE LABORATOIRES SCIENTIFIQUES ET [illegible]

TERRERIE, TERRE, GRÈS, PORCELAINE, CHAUFFAGE.

SOMMAIRE DU N° 13

Pages.

...ts des procès-verbaux des séances..... 769

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

... G. . Sur un tartrate chromeux cristallisé.. 779
...ARD (O.). Transformations allotropiques des aciers au nickel..... 772
... P.). Sur les glycérophosphates de quinine..... 803
... P.). Sur les glycérophosphates acides..... 805
... (Marcel). Action du trichlorure de phosphore sur le méthanal..... 787
...OLLER (P.). Sur une modification de la presse à pastiller..... 815
... A.) et A. GUYOT. Synthèses dans la série anthracénique..... 795
... André) et Marcel VIARD. Différenciation des alcools primaires, secondaires et ter... de la série grasse..... 783
... C.). Colorants du triphénylméthane solides aux alcalis..... 794
... A.). Sur l'influence activante de l'albumine dans l'oxydation par le manganèse..... 807
... A.). Propriétés de solutions colloïdales organo-métalliques à base de manganèse.... 811

EXTRAITS DES MÉMOIRES FRANÇAIS.

...AY (H.) et P. RIVALS. Séparation de l'iode dans les sels halogénés alcalins d'avec le ... et le brome, par sa transformation en acide iodique, et mode de préparation de ... pur 821
...Constantin). Action des composés organomagnésiens mixtes sur la phtalimide et la ...éliphtalimide..... 828
... Influence de l'acide iodhydrique sur l'oxydation de l'acide sulfureux..... 818
...OT M.). Recherche sur l'émission de la vapeur d'eau par les plantes et sur leur des... ...on spontanée 826
... F.). Sur une méthode générale de synthèse des aldéhydes..... 824
...UE R.). Production à froid des sulfures de phosphore..... 819
... P. Sur l'éthérification de l'acide phosphorique par la glycérine..... 826
... P. Sur les éthers phosphoriques du glycol..... 827
...N J. Sels d'argent et de plomb des acides monoalcoylphosphoriques..... 827
... (C.) et V. BOUCHONNET. Sur la préparation du sesquisélénure d'iridium 821
...AT G.). Sur la diminution apparente d'énergie d'un acide faible en présence d'un sel ...e de cet acide..... 818
... V.). Sur les acétates alcalino-terreux..... 820
...ATAUX (Léon). Titrage des manganèses..... 822
... Sur une nouvelle méthode de préparation de quelques fluorures anhydres et cris... 819
... J. Observations relatives à l'action de la chaleur et de la lumière sur les mélanges ...ulfure de phosphore et de soufre en solution dans le sulfure de carbone..... 817
... Sur la température des flammes..... 817
... M.). Iodures de mercuriammonium des amines primaires et des amines tertiaires.. 820
... D.). Combinaison du saccharose avec quelques sels métalliques..... 828
... A.). Sur un arséniure de cadmium 820
...douard) et Fr. SCHLAGDENHAUFFEN. Sur une résine de copal et sur un kino nouveaux ... la première par les fruits, et le second par l'écorce de « Dipterix odorata »..... 830
... et A. MEYER. Étude sur les solutions colloïdales. Application de la règle des ... à l'étude de la précipitation des colloïdes..... 817
...ouis). Sur l'alcool isopropylique trichloré $CCl^3-CH(OH)-CH^3$..... 824
...ouis). Sur l'éther méthylique de l'acétol $CH^3\,CO-CH^2(OCH^3)$..... 824
... Méthode de séparation de l'alumine et du fer par l'emploi de l'acide formique. Sur l'éther γ-chloracétylacétique..... 823
... C.) et F. BOURION. Méthode générale de préparation des chlorures anhydres..... 827
... C.) et F. BOURION. Transformation des oxydes et sels oxygénés en chlorures..... 819
... J. Stéréoisomérie dans les éthers camphocarboniques substitués de l'ac. méthyl... ...camphorique 829
... J. Éthylidène camphre. Acide éthylidènecamphorique..... 829
... J. Nouvelle réaction de l'hydroxylamine..... 822
... J. et V. COMBES. Sur une nouvelle réaction générale des aldéhydes..... 825
... L. et L. GODEFROY. Sur les hydrates d'alcool éthylique 823
... L. et L. GODEFROY. Sur les hydrates d'alcool méthylique et d'acétone 824

BIBLIOGRAPHIE.

... La Pratique des essais commerciaux et industriels. Matières organiques. 830
... Sciences photographiques 832

SUITE DU SOMMAIRE

ANALYSE DES TRAVAUX ÉTRANGERS

Chimie générale.

BALBIANO (L.). Sur la théorie du processus de saponification.....
BRADLEY (W. P.) et A. W. BROWNE. Résistance des ions de sodium aux réactions de oxydation.....
BRUNI (G.). Distinction entre le polymorphisme et l'isomérie chimique.....
BUCCI (G.) et M. PADOA. Sur les relations entre les propriétés des divers corps simples cristallographiques, et leurs poids atomiques ou critallisation.....
CAMERON (F. K.) et J. F. BRADFIELD. Action toxique des acides et des sels sur les plantes.....
CANNARA (G.). Contribution à l'étude de la dissociation électrolytique dans les solvants autres que l'eau (III). Influence du solvant sur les chiffres de transport.....
CARRARA (G.) et A. BERSANELLI. Sur les ions de l'eau oxygénée et leur potentiel de charge.....
EGGERT (Rudolf Eggert). Constantes diélectriques des alcaloïdes et des anesthésiques.....
EULER (H.). Sur des ions complexes de l'argent.....
EULER (H.). Sur les ions complexes du zinc et du cadmium.....
GRASSI (P.). Sur la théorie de la polarisation galvanique et la conductibilité unipolaire.....
HERZ (W.) et O. MUHS. Sur la solubilité dans l'acide acétique de quelques sels alcalino-terreux d'acides organiques.....
HOFMANN (K. A.) et F. ZERNIK. Sur le thorium radioactif.....
KRAFFT (F.) et L. MEYER. Étudiliyse du scandium et du lutécium dans le cycle catalytique.....
MARCKWALD (W.). Sur la partie radioactive du bismuth extrait de la pechblende de Joachimsthal (III).....
MARCKWALD (W.). Sur le radium.....
PAPPADA (N.). Sur la coagulation de l'acide silicique colloïdal.....
ZERNIK F. Sur le thorium radioactif.....

Chimie minérale.

ANGELI (A.) et F. ANGELICO. Nouvelles recherches sur l'acide nitrohydroxylaminosulfonique.....
BAUR (E.). Sur la distillation de l'acide fluosilicique.....
BAUR (E.) et A. GLAESSNER. Densité de vapeur de l'acide fluosilicique.....
BELLUCCI (I.). Sur l'acide monochlorophatinique.....
BELLUCCI (I.). Sur le tétraiodure de platine.....
CHILESOTTI (A.). Réduction électrolytique des solutions acides d'anhydride molybdique et des composés du trichlorure de molybdène.....
FRANCESCONI (L.) et G. BRESCIANI. Nouvelle méthode pratique de préparation du carbonate de nitrosyle.....
HELBIG (D.). Nouvelle synthèse de l'anhydride azotique.....
HOFMANN (K. A.) et V. WOLFF. Solutions de sels de plomb sensibles à la lumière.....
LEVY (M. G.). Contribution à l'étude de la préparation électrolytique des persulfates.....
LEVY (M. G.) et E. SPELTA. Sur l'acide phosphomolybdique.....
MEYER (R. J.) et A. AUFFENBERG. Sur les sulfates du cérium quadrivalent.....
MIOLATI (A.). Sur l'acide phosphomolybdique jaune.....
RUFF (O.) et W. PLATO. Sur la préparation et les propriétés physiques de quelques composés composés de fluor.....
TARUGI (N.). Action des persulfates sur le mercure métallique.....

Chimie organique.

ABEL (S. S.). Sur l'épinéphrine.....
ACH (Ethl) et Ludwig KNORR. Produits d'oxydation de la codéine.....
ANGELI (A.) et F. ANGELICO. Sur quelques réactions du groupe nitrosyle.....
ANGELI (A.), F. ANGELICO et E. CALVELLO. Sur quelques dérivés du pyrrol.....
ANGELI (A.), F. ANGELICO et V. CASTELLANA. Sur quelques dérivés du camphre.....
ANGELI (A.), F. ANGELICO et F. SORATI. Recherches sur quelques acides hydroxamiques.....
AUWERS (K.). Notice sur quelques oxycétones aromatiques.....
AUWERS (K.). Sur la préparation et la saponification des éthers phénoliques par la méthode de Gattermann.....
AUWERS (K.) et G. REIS. Sur les cétones cycliques obtenues par l'action du chloroforme et les phénols (IV).....
BALBIANO (L.) et P. ZAPPI. Recherches sur les pétroles italiens (II).....
BECCHOLD (H.). Produit de condensation de l'acide isoxylique et de la nitronaphtaline.....
BETTI (M.). Réactions générales de condensation entre le 2-naphtol, les aldéhydes et les amines (IV).....
BETTI (M.). 2-Naphtoxazines et analogues, contenant des radicaux aldéhydiques et cétoniques mixtes.....
BORSCHE (W.) et E. BOCKER. Sur la constitution des acides purpuriques aromatiques, spécialement du 3,5-dinitro-2-oxy-4-toluonitrile (IV).....
BULOW (Carl) et Gotthold ISAGER. Sur les 7-oxyquinoléines disubstituées en 2,4.....
BULOW (Carl) et G. ISELER. Sur les dérivés de la 7-oxyquinoléine.....
BULOW (C.) et G. RIESS. Dérivés benzopyrazoliques quinoïdiques de la 3,5-dinitrotétrahydroacétophénone (II).....
CARAVELLE (E.). Sur l'alcool phénylacétolique.....
CARRARA (G.) et COPPADORO. Action des très basses températures sur certaines substances organiques et sur leur point de fusion.....
CIAMICIAN (G.) et P. SILBER. Action chimique de la lumière (VI).....
CLAISEN (L.) et E. HAASE. Transformation de l'O.-benzoate d'acétophénone en diméthoxydiphénylméthane.....
DENARO (A.) et G. SCARLATA. Sur certaines transformations du 2-penten et de l'oxyde de terpine (note préliminaire).....

LA PHYSICO-CHIMIE

DES

TOXINES ET ANTITOXINES

PAR

M. le professeur **Svante ARRHÉNIUS**

Conférence faite devant la Société chimique de Paris le 20 mai 1904, sous la présidence de M. M. BERTHELOT.

MESSIEURS,

Parmi les poisons étudiés jusqu'ici, il est une classe de produits nocifs appelés toxines, qui sont formés par les microbes pathogènes. Par la production des toxines, ces microbes exercent une influence funeste sur les êtres vivants et par cette raison l'étude des toxines est d'un très grand intérêt. La propriété la plus remarquable des toxines est celle que leur toxicité est diminuée ou paralysée par des corps spécifiques appelés antitoxines. On prépare ces corps en injectant, par doses croissantes, la toxine en question dans les veines d'un animal, qui est le plus souvent un cheval ou une chèvre. On centrifuge le sang de cet animal; au bout d'un certain temps le liquide séparé contient de l'antitoxine, généralement en grande quantité. Cette antitoxine est employée comme remède contre les maladies provoquées par l'action de la toxine, la diphtérie, par exemple.

L'effet observé pour l'antitoxine, me porta bientôt à croire que l'antitoxine neutralise la toxine à peu près de la même manière qu'un acide neutralise une base.

Pourtant on trouvait une difficulté expérimentale. Si l'on mélange des doses égales et successives d'une solution acide à une solution alcaline, chaque dose neutralise autant des propriétés alcalines que toute autre dose, jusqu'à ce que la neutralisation soit complète, après quoi il n'y a plus d'alcalinité à faire disparaître. Cela est vrai si l'on étudie les acides forts ou les bases fortes. Si, au contraire,

l'acide et la base sont très faibles, cas peu étudié, on observe que chaque dose produit un effet neutralisant qui surpasse celui de la dose suivante.

Dans la neutralisation d'une toxine par son antitoxine, on fait une observation semblable et, en général, l'effet des doses successives d'antitoxine n'est pas de la même grandeur. Ce phénomène a été observé par M. Ehrlich, qui pour l'explication a admis l'hypothèse que les toxines sont composées d'un grand nombre de poisons qui possèdent une virulence différente pour des quantités équivalentes à la même dose d'antitoxine.

Une explication bien plus simple consiste à supposer que la toxine ne contient qu'une seule sorte de poison, mais que la réaction de ce corps sur l'antitoxine n'est pas parfaite, comme cela arrive très souvent pour les réactions de la chimie organique. Il existerait donc un équilibre chimique entre les deux corps réagissants et leurs produits de réaction à peu près de la même manière que dans l'équilibre chimique classique, étudié par Berthelot dans une de ses recherches importantes :

$$\text{Acide organique} + \text{alcool} \rightleftarrows \text{éther} + \text{eau}.$$

Si cette supposition est exacte, on pourra calculer la grandeur de la réaction après l'addition de doses définies d'antitoxine. M. Madsen avait fait un certain nombre de mesures très exactes sur la neutralisation par son antitoxine de la tétanolysine, produit vénéneux du *Bacillus tetani*.

Et voici quelle est la marche suivie dans ces recherches :

La tétanolysine appartient, comme le nom l'indique, à une classe de poisons, les hémolysines, qui fonctionnent de la manière suivante. Le poison entre dans les globules rouges du sang et empoisonne ceux-ci, de sorte qu'ils perdent leur matière colorante qui se dissout dans le liquide ambiant, qui devient par cela coloré plus ou moins intensivement en pourpre. Les hémolysines ne sont pas de grande importance dans la pratique, mais ladite propriété les rend très accessibles à des mesures quantitatives et par cela ils jouent un grand rôle dans les recherches que nous avons poursuivies.

La détermination de la toxicité se fait de la manière suivante. On mélange à une émulsion de globules de sang dans une solution physiologique de chlorure de sodium (0,8 0/0) une certaine quantité de poison pur et dilué, par ex. $0^{cc},23$ à 10 cc. de l'émulsion. Ensuite on y ajoute $1^{cc},77$ de solution physiologique de sorte que

le volume total est 12 cc. contenu dans une éprouvette. L'émulsion employée contient 2,5 0/0 de globules de sang, centrifugés du sang d'un cheval et lavés avec de la solution physiologique. Le mélange de poison et d'émulsion est placé pendant une heure dans un bain-marie à 37° et ensuite placé dans une glacière pendant 24 heures. Au bout de ce temps, les globules sont tombés au fond de l'éprouvette et on peut déterminer la coloration du liquide par comparaison avec une série de tubes de solutions de sang préparés avant l'expérience. La toxicité est en ce cas posée égale à 4,15 (= 1 : 0,23).

Simultanément on prépare une solution qui contient une certaine quantité d'antitoxine par ex. 0cc,3 et la même quantité de poison pur que la solution employée ci-dessus. On fait divers mélanges de cette solution avec 10 cc. de l'émulsion de globules de sang et autant de solution physiologique et dont le volume total est 12 cc. Ces mélanges sont traités de la manière que nous avons décrite. On trouve à l'examen, après 25 heures, que l'éprouvette qui montre la même coloration que le mélange avec de la toxine pure, contient 1cc,03 de la solution de toxine et d'antitoxine. Donc la toxicité est diminuée par l'addition de l'antitoxine à la valeur 0,97 (= 1 : 1,03). On suppose que cette solution contient la même quantité de toxine libre que le premier mélange, parce que l'action hémolytique est la même. Le reste de la toxine est fixé par de l'antitoxine.

L'expérience montre que les nombres observés se laissent très bien calculer d'après la loi de Guldberg et Waage selon la formule

$$(\text{tétanolysine})\,(\text{antitoxine}) = \text{const.}\,(\text{produit})^2.$$

L'accord entre le calcul et les données de M. Madsen se manifeste dans le tableau suivant où n est la quantité d'antitoxine ajoutée à une dose constante de tétanolysine, *T obs.* est la toxicité du mélange et *T calc.* le nombre correspondant calculé.

n.	T obs.	T calc.	n.	T obs.	T calc.
0,0	4,15	4,45	0,5	0,45	0,46
0,05	3,67	3,67	0,7	0,27	0,28
0,1	3,13	2,95	1,0	0,18	0,18
0,15	2,32	2,29	1,3	0,12	0,12
0,2	1,62	1,76	1,6	0,09	0,11
0,3	0,97	1,03	2,0	0,08	0,09
0,4	0,63	0,62			

L'accord entre les nombres calc. et obs. est très satisfaisant,

Pour donner une plus grande évidence encore au fait, qu'il n'est pas nécessaire que la toxine soit composée de plusieurs poisons différents, M. Madsen et moi avons recherché un poison hémolytique, c'est-à-dire un poison qui fasse sortir la matière colorante des globules rouges du sang et qui fût, sans contredit, simple, nous avons choisi l'ammoniaque. Contre ce poison on peut employer l'acide borique comme antitoxine. Des recherches antérieures nous avaient montré que le sel formé exerce une action perturbatrice, mais les lois de cette action sont assez simples, de sorte que l'on peut sans difficulté introduire la correction nécessaire dans le calcul. Voici le tableau correspondant à ce poison :

n.	T obs.	T calc.	n.	T obs.	T calc.
0,0	6,0	6,0	1,0	1,51	1,62
0,67	5,1	4,7	1,333	1,21	1,10
0,333	4,1	3,8	1,667	0,77	0,79
0,667	2,6	2,5	2,0	0,60	0,60

La toxicité d'un mélange d'ammoniaque et d'acide est déterminée de la même manière que celle d'un mélange de tétanolysine et de son antitoxine.

L'accord entre les nombres observés et calculés est très satisfaisant, de sorte qu'il semblait attrayant de poursuivre le développement de cette idée par l'examen d'autres poisons.

Parmi ceux-ci le poison diphtérique est de la plus grande importance dans la pratique et il se comporte à la neutralisation d'une manière assez semblable à celle de la tétanolysine. Pourtant les divers auteurs qui ont examiné le poison diphtérique, indiquent, que dans plusieurs cas on trouve que les premières doses de sérum antidiphtérique, qui sont ajoutées à une solution de ce poison n'amoindrissant par sa toxicité. A cause de cela M. Ehrlich a adopté l'hypothèse que ce poison contient aussi un corps atoxique qui s'empare de la première dose de l'antitoxine ajoutée. Ce corps atoxique fut appelé *prototoxoïde*. Quelques remarques de M. Ehrlich me faisaient pourtant soupçonner, que seule la difficulté des mesures quantitatives causait dans ce cas les irrégularités expliquées par l'hypothèse nouvelle. Par bonheur M. Madsen a fait un grand nombre de recherches dont les résultats n'avaient pas été calculés d'une manière aussi précise que celle employée dans les sciences exactes. M. Madsen et moi avons donc fait un nouvel examen de ses déterminations, que je soumis au calcul. Le résultat fut que trois des poisons, qui avaient été avant cela décrits comme contenant des prototoxoïdes, n'en manifestaient pas trace.

La différence essentielle entre les deux méthodes de calcul consiste en ce que je me suis servi de toutes les déterminations au lieu d'en choisir un petit nombre (environ un dixième) savoir celles qui se laissaient calculer le plus simplement.

La toxicité du poison diphtérique est déterminée d'une manière analogue à celle employée pour les hémolysines. Seulement, au lieu d'observer la dissolution de l'hémoglobine on opère sur des cobayes vivants. On dit que le mélange toxique injecté dans le cobaye contient une dose mortelle, si l'animal meurt en 3 jours. On peut aussi faire des déterminations de la toxicité du mélange par des pesées de l'animal. Le poids de celui-ci décroit d'autant plus rapidement, que le poison est plus violent.

Je donne ici les dates pour le poison diphtérique le mieux étudié des deux échantillons l'un datait de 5 mois, l'autre avait : deux années de conservation à 2°.

	T obs.		
n.	Fév. 1902.	Sept. 1903.	T calc.
0,0	100,0	100,0	100,0
0,05	76,2	»	87,5
0,1	71,1	84,0	74,9
0,15	57,7	69,1	62,4
0,2	51,5	48,4	50,6
0,25	36,3	48,4	38,6
0,3	29,2	27,8	27,2
0,35	18,0	20,8	17,5
0,4	11,5	10,2	9,9
0,45	5,6	5,9	6,0
0,5	1,2	3,4	4,1
0,6	»	2,0	2,3

La différence entre les nombres observés et calculés montre combien grandes sont ici les erreurs d'observation, spécialement pour des petites doses d'antitoxine.

C'est dans le poison le plus ancien que l'on devait s'attendre à trouver le protoxoïde. Mais nous trouvons que pour celui-ci la toxicité s'abaisse très régulièrement quand on augmente la dose d'antitoxine. Comme toutes les déterminations antérieures en particulier celles de M. Ehrlich, semblent être calculées d'après la méthode la moins exacte, il est à présumer, que l'existence des protoloxoïdes, dans les cas où ils sont observés, ne dépend que du nombre insuffisant des mesures sur lesquelles se fondent les calculs.

Très évident est au contraire un autre fait, observé aussi par

M. Ehrlich savoir que le poison diphtérique perd successivement sa toxicité, bien que la quantité d'antitoxine nécessaire pour la réduire à un dixième reste à peu près constante. Ce fait est très bien marqué pour le poison étudié, sa toxicité était dans les 17 mois tombée à la moitié au moins. Pour expliquer ce fait M. Ehrlich admettait la formation d'un « syntoxoïde » c'est-à-dire un corps atoxique qui est neutralisé en même temps et au même degré, que le poison proprement dit. En effet, l'analyse montre que l'hypothèse la plus simple pour expliquer les faits observés de la neutralisation simultanée de ce toxoïde et de la toxine est la suivante : La toxine et l'antitoxine donnent deux produits différents que nous avons, M. Madsen et moi, appelée *toxinan* et *titoxine*. Tout se passe donc comme dans la formation des éthers, où d'une molécule d'acide et d'une molécule d'alcool naissent une molécule d'éther et une molécule d'eau. De même que la production d'eau est caractéristique pour toutes les réactions où se forment des éthers, la titoxine est produite aussi bien dans la neutralisation de la toxoïde que dans celle de la toxine. Il est probable que la réaction de la tétanolysine avec son antitoxine est analogue tout au moins, on peut en déduire des formules que pour chaque molécule d'antitoxine détruite il se produit deux molécules nouvelles.

De la même manière que les poisons traités ci-dessus, les toxines simples semblent se comporter en général comme les poisons traités ci-dessus. Le poison des serpents est neutralisé par l'antivenin et après les recherches de Myers la neutralisation présente les mêmes caractères que celui de la tétanolysine.

M. Madsen a examiné la présure et son anti-corps. La présure est une précipitine, qui coagule la caséïne du lait. Son anti-corps peut être produit artificiellement à la manière ordinaire par injection de la présure dans les veines d'un animal, par exemple, d'un lapin. Mais cet anti-corps se trouve normalement dans le sérum du cheval en assez grande quantité, de sorte que ce sérum arrête beaucoup l'action de la présure. Cet arrêt obéit à la même loi que celle valable pour la tétanolysine. De la même manière se comporte aussi la ricine, une toxine contenue dans les graines de *Ricinus communis*, et l'antiricine.

Aussi dans ces nouveaux cas on a souvent observé des effets pour lesquels on a soulevé l'hypothèse des prototoxoïdes. Dans quelques cas, comme par exemple pour la tétanolysine et pour le poison des serpents, les erreurs d'observation sont assez grandes pour que la conclusion de l'existence d'un protoxoïde soit douteuse

En d'autres cas, d'après M. Madsen, comme par exemple pour la ricine et la présure, l'apparition du phénomène en question est si irrégulière et si capricieuse, que l'on ne peut pas l'attribuer à la présence réelle d'un corps comme le protoxoïde.

MM. Madsen et Walbum ont étudié un certain nombre d'autres poisons comme la *staphylolysine*, la *staphylysine*, la *vibriolysine* et la *tétanospasmine*, poisons qui sont produits par divers microbes, toujours ils ont retrouvé les mêmes lois simples.

Or, si les vues exposées ci-dessus sont vraies, dans toute solution contenant de la toxine et de l'antitoxine, il doit y avoir une certaine quantité de toxine et d'antitoxine libres. Ces deux corps ont des vitesses de diffusion très différentes, donc, on pourra les séparer partiellement par leur diffusion simultanée. Cette méthode de séparation est dans son principe la même, qui fut employée pour prouver que les sels ammoniacaux sont en partie dissociés en acide et ammoniaque à haute température. MM. Madsen et Walbum ont en effet réalisé cette expérience.

Ils versent une solution de gélatine (10 0/0) dans une petite éprouvette. La gélatine se solidifie et forme par exemple une colonne de 10 cm. de hauteur. Sur cette colonne on verse 2 cm. de toxine diphtérique, à laquelle on ajoute une quantité d'antitoxine telle que le mélange soit inoffensif pour des cobayes. L'éprouvette est placée pendant 66 jours dans une caisse maintenue à la température de 2°. Au bout de ce temps on enlève le mélange liquide supérieur, et on casse l'éprouvette, de laquelle on retire la colonne gélatineuse, qui est lavée et divisée en divers morceaux sur lesquels on procède à la recherche de la toxicité pour les cobayes.

La toxine possède une vitesse de diffusion beaucoup plus grande que celle de l'antitoxine. Par suite, les couches inférieures de la colonne gélatineuse contiennent seulement de la toxine, l'antitoxine ne s'étant pas diffusée si loin de la solution surnageante. Au contraire, la partie supérieure de la colonne contient un surplus d'antitoxine. MM. Madsen et Walbum ont en effet montré que ces prédictions sont réalisées et que la partie inférieure contenait environ deux doses mortelles pour des cobayes.

Il est donc démontré par cette expérience que la réaction entre la toxine diphtérique et son antitoxine est limitée, de sorte qu'il existe toujours dans un mélange de ces deux corps une partie de toxine et d'antitoxine libre. C'est précisément pour le poison diphtérique que M. Ehrlich nie l'existence d'un tel équilibre chi-

mique; il s'ensuit que les idées de M. Ehrlich ne peuvent plus être admises.

A l'aide de la chimie moderne, on peut donc caractériser les réactions des toxines et des antitoxines, quoiqu'il soit impossible d'isoler ces substances et de les analyser. On peut de même déterminer la quantité de chaleur développée dans ces réactions — elle est d'environ 6,600 cal. pour la neutralisation de la tétanolysine.

Nous n'avons pas raison d'espérer qu'il sera possible dans un avenir prochain d'isoler ces corps, donc la façon dont j'ai exposé le problème pourra rendre de grands services pour la science sérothérapique. Ces services ne seront pas amoindris par le fait que les conceptions sur l'influence de l'antitoxine sur la toxine à laquelle nous sommes conduits sont d'une simplicité remarquable. La réaction entre ces deux corps étant, comme je l'ai déjà dit, du même ordre que celle entre un alcool et un acide, qui forment un éther et de l'eau.

Ainsi, pour les agglutinines, on possède des données quantitatives. Ces corps sont produits par l'injection de bactéries dans les veines des animaux; par exemple, après une injection de bacilles du typhus dans le sang d'un cheval, ce sang contient divers anticorps contre ces bacilles que les bactériologistes ont nommé des bactérioagglutinines. Ces corps produisent, même en solution très atténuée, une agglutination rapide des *bacillus typhi*. On trouve qu'une grande quantité de l'agglutinine se condense dans les bacilles, de sorte que seulement une petite partie est laissée libre dans la solution. MM. Tisenberq et Volk ont déterminé les quantités libres (B) et absorbées (C) de l'agglutinine. Entre ces deux grandeurs il existe une relation très simple qui semble indiquer que les molécules de l'agglutinine dans la solution sont 1,5 fois plus grandes que celles dans les microbes.

Voici un tableau où j'ai comparé les valeurs observées avec celles calculées d'après cette relation pour l'agglutinine du choléra.

B + C.	C.	B obs.	B calc.	B + C.	C.	B obs.	B calc.
2	2	0	0	200	120	80 ?	27
20	20	0	1	2000	1300	700	620
40	38	2	3	11000	6500	4500	5260
67	60	7	6	20000	10000	10000	10770

La détermination de la quantité d'agglutinine dans un liquide donné s'effectue de la manière suivante :

Si la proportion d'agglutinine est très grande, l'agglutination des bactéries se fait très vite, si l'on ajoute par exemple 1 cc. de

liquide à 1 cc. d'émulsion des bactéries. En diluant le liquide avec de la solution physiologique on trouve qu'à une certaine dilution l'agglutination devient moins prononcée. A de plus grandes dilutions on ne voit que des traces d'agglutination, et à de plus grandes encore la qualité agglutinante devient insensible. Si à une dilution de 1 cc. de liquide à 999 cc. de solution physiologique, l'agglutination est encore nettement prononcée, et si à de plus grandes dilutions on n'observe que des traces d'agglutination, on dit que la concentration de l'agglutinine dans le liquide examiné est de 1,000 unités.

De la même manière que les agglutinines, se comportent les corps ambocepteurs qui sont en grande partie absorbés par les globules du sang. On obtient ces corps d'une manière analogue à celle qui a servi à la préparation des agglutinines. On injecte dans le sang d'un animal des globules de sang d'un autre animal. Celui-là sécrète dans son sérum une hémolysine qui détruit les globules rouges du second animal. Si l'on chauffe cette hémolysine à 60° elle perd ses propriétés hémolytiques, mais elle les recouvre après l'addition d'un corps inoffensif, appelé complément. M. Ehrlich a adopté l'hypothèse que l'hémolysine est produite par la combinaison chimique de ces deux corps; au contraire, M. Bordet suppose que c'est le complément qui attaque les globules rouges, qui sont pour ainsi dire sensibilisés par l'ambocepteur, qui, pour cette raison, est aussi appelé substance sensibilisatrice. Mes recherches sur cette réaction conduisent à la corroboration de la première manière de voir. D'après la loi de Guldberg et Waage, on peut calculer la quantité de l'hémolysine formée dans les divers cas. Voici un exemple se rapportant au sérum d'une chèvre traitée avec des globules de sang d'un bœuf. A ce sérum comme ambocepteur, on ajoutait du sérum de cobaye comme complément. L'émulsion de sang contenait 2 0/0 de globules rouges de bœuf.

Ambocepteur *a*	10	30	100	300	900
Complément *b*					
60	40 (46)	»	»	»	»
40	37 (45)	»	»	»	»
25	38 (42)	»	»	»	»
15	39 (37)	»	»	»	»
10	38 (33)	71 (84)	98 (100)	100 (100)	»
6	22 (21)	59 (60)	85 (98)	98 (100)	»
4	20 (20)	45 (44)	75 (65)	82 (73)	»
2,5	»	24 (29)	51 (43)	47 (47)	»
1,5	»	15 (18)	25 (25)	22 (28)	24 (29)
1	»	»	15 (17)	15 (19)	18 (20)
0,6	»	»	11 (10)	13 (11)	13 (12)

Les nombres calculés sont écrits entre parenthèses. Ils s'accordent très bien avec les nombres observés ci-joints.

S'il se faisait une quantité d'hémolysine telle que tous les globules de sang perdissent leur matière colorante, c'est-à-dire dans le cas d'hémolyse totale, on posait cette quantité égale à 100. Les autres nombres sont calculés à l'aide de l'observation de la coloration d'après une règle, qui s'accorde assez bien à l'expérience, savoir que la coloration est proportionnelle à peu près au carré de la concentration de l'hémolysine. Pour des colorations surpassant 25 0/0 de celle supérieure à l'hémolyse totale (c'est-à-dire, si la quantité d'hémolysine surpasse 50) les mesures sont assez difficiles.

Dans ces cas, dont j'ai étudié un assez grand nombre, on voit distinctement, qu'une partie notable des deux composants disparaît pour la production de l'hémolysine.

Un autre cas présente beaucoup de ressemblance avec celle de la formation des hémolysines, c'est la production d'un poison hémolytique par l'addition de lécithine au poison de serpent. J'ai fait des expériences sur l'action du poison de cobra sur les globules rouges du sang de bœuf. L'expérience montre qu'une faible dose de lécithine, toujours la même pour le même sang, est sans action. Probablement cette quantité est fixée par quelque substance des globules du sang. Mais si on ajoute davantage de lécithine elle agit sur le poison de cobra, de sorte qu'il se forme un hémolysine et l'action suit la loi de Guldberg et Waage. La lécithine semble jouer le rôle de l'ambocepteur. Mais, dans ce cas, les quantités d'hémolysine sont assez petites comparées à celles des substances réagissantes, de sorte que le calcul n'indique pas une sensible diminution de celle-ci. Dans ce cas, on pourrait donc peut-être accepter l'idée de M. Bordet, mais nous préférons la manière de voir adoptée pour le cas des hémolysines, parce que, d'après elles, on peut calculer des données quantitatives, qui sont en très bon accord avec l'expérience, tandis que l'idée de M. Bordet n'a pas permis un tel développement.

Enfin, j'ai étudié le mode d'action des corps appelés anticompléments par M. Ehrlich. On prépare ces corps par l'injection d'un complément, c'est-à-dire, d'un sérum normal dans les veines d'un animal. Le sérum de cet animal possède une action affaiblissante contre différentes hémolysines. M. Ehrlich suppose que le nouveau sérum s'empare d'un certain nombre des molécules de l'ambocepteur, de sorte que la formation de l'hémolysine est diminuée. L'étude détaillée de ces corps montre qu'en divers cas il faut re-

placer l'idée de M. Ehrlich par la supposition que les anticompléments contiennent aussi des antihémolysines, c'est-à-dire des corps qui neutralisent les hémolysines, tout comme pour les tétanolysines.

Ici, comme dans tous les autres cas étudiés, la loi de l'action de la masse chimique gouverne les phénomènes, qui s'accordent parfaitement avec les phénomènes ordinaires de la chimie. Seulement, la variété y est plus grande.

Les vitesses de réaction semblent aussi jouer un rôle important dans quelques-uns des phénomènes sérothérapiques. En général, cette vitesse s'accroît notablement avec la température dans une proportion du même ordre de grandeur que les vitesses des autres réactions chimiques étudiées. Les acides et les bases exercent une influence destructive sur la plupart des toxines. Dans ces cas, il semble que les ions H et OH sont les éléments actifs tout comme dans les cas de catalyse ordinaire.

Je suis très heureux de présenter ces résultats dans une ville où l'immortel fondateur de la science bactériologique a fait ses œuvres fondamentales et où un autre grand maître de la chimie, Sainte-Claire-Deville, a conçu ses idées sur la dissociation, sur lesquelles est basé le développement récent de la physico-chimie.

Je remercie la Société chimique pour le grand honneur qu'elle m'a fait en me permettant d'exposer ces recherches devant un auditoire aussi illustre, où se trouvent réunis mes éminents collègues français qui ont su si admirablement maintenir, après l'avoir créée, la position dominante que possède depuis des siècles la science française.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 10 JUIN 1904.

Présidence de M. LINDET, *vice-président.*

Le procès-verbal est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres non résidents :

M. BOUSQUET (Pierre), pharmacien de 1re classe, 7, rue de la Corniche, à Nice;

M. PAILLÉE (Raphaël), pharmacien chimiste de 1re classe, à Saint-Brésin-les-Pins (Loire-Inférieure).

Sont proposés pour être membres non résidents :

M. MEYER (Charles), 159, rue Vendôme, à Lyon, présenté par MM. HALLER et BÉHAL;

M. HUOT, chimiste essayeur du commerce, 38, rue Emile-Renouf, au Havre, présenté par MM. CHABRIÉ et AUGER.

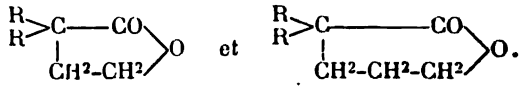
La Société a reçu pour la bibliothèque :

La *Revue générale de chimie pure et appliquée*, de Joubert;
Les *Annales de la brasserie et de la distillerie*, de Fernbach;
Deux numéros de la *Société industrielle du nord de la France*;
Textile World Record;
La guérison en une heure, de Razès, traduction de l'arabe par M. le Dr P. Guigues, professeur à la Faculté française de Beyrouth;
Diverses notes de M. Guigues : *Sur la solubilité de la terpine dans l'alcool; un aliment arabe « le halaoua »; sur l'origine du ...*.

M. LINDET fait part à la Société de la mort de M. de Luynes. Il rappelle qu'il a été un des premiers membres de la Société chimique

et fait mention de ses travaux sur les lichens à orseille, l'érythrite et le crotonylène. L'affabilité de M. de Luynes et son accueil bienveillant laisseront un touchant souvenir dans le cœur de ceux qui l'ont connu.

M. Blanc donne une méthode générale de préparation des lactones de la forme



Il suffit de réduire les anhydrides des acides bibasiques par le sodium et l'alcool absolu. Les rendements sont généralement très satisfaisants. Comme application de cette réaction, M. Blanc a fait la synthèse de l'acide β-β-diméthyladipique en partant de la lactone correspondant à l'anhydride-β-β-diméthylglutarique. Cet acide est identique à l'acide provenant de l'oxydation de l'α-ionone, fond à 87-88°. La lactone d'où il dérive bout à 234-235° et fond vers 34°.

MM. Maquenne et Goodwin signalent quelques propriétés nouvelles du cellose; ce corps donne deux octacétines isomériques, qui fondent respectivement à 228° et 196°, et un acide monobasique particulier, l'acide cellobionique $C^{12}H^{22}O^{12}$, qui est isomère des acides maltobionique et lactobionique.

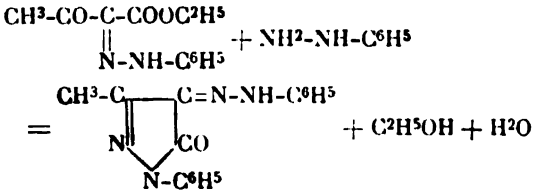
M. Simon fait part à la Société de ses recherches sur l'éther oxalacétique.

M. Wahl, au nom de M. Bouveault et au sien, décrit la préparation du *dicétobutyrate d'éthyle*

$$CH^3\text{-}CO\text{-}CO\text{-}COOC^2H^5,$$

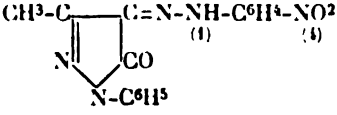
premier terme de la série encore inconnue des éthers α-β-dicétoniques. Il s'obtient facilement avec des rendements de 60 0 0 en traitant l'éther acétylacétique par N^2O^3 en présence d'anhydride acétique. C'est un liquide jaune mobile, éb. 80-82° sous 20 mm. se combinant à l'eau en s'échauffant et en se décolorant; il forme l'*hydrate* $C^6H^8O^4 + 1/2\,H^2O$ cristallisé et f. vers 120°. Le *dicétobutyrate de méthyle* bout à 70° sous 18 m/m et donne un *hydrate* avec $1H^2O$ f. à 79°; le *dicétobutyrate d'isobutyle* bout à 96-10° sous 18 m/m; son hydrate avec $1/2H^2O$ f. à 86°. Ces éthers donnent avec la semicarbazide des *disemicarbazones* et avec la phénylhydrazine à froid des *monophénylhydrazones*, celle du dérivé éthy-

f. à 102-103°, celle du dérivé isobutylé à 98-99°. A chaud, il se forme la *phénylhydrazopyrazolone* f. à 155-157°, absolument identique à celle obtenue par Japp et Klingemann, Knorr et Bulöv en combinant le benzène-azoacétylacétate d'éthyle avec 1 mol. de phénylhydrazine



Ce fait constitue un argument sérieux en faveur de la formule hydrazonique du benzène-azoacétylacétate d'éthyle actuellement très discutée.

Les monophénylhydrazones des dicétobutyrates chauffées en solution acétique donnent de l'*acide rubazonique* qui est un dérivé du pyrazol, la phénylhydrazine s'est donc fixée sur le carbonyle β. Une autre preuve en est fournie par ce fait qu'en les combinant à une mol. de p.-nitrophénylhydrazine on obtient la *p.-nitrophénylhydrazopyrazolone*



identique à celle obtenue en traitant le p.-nitrobenzène-azoacétylacétate d'éthyle par 1 mol. de phénylhydrazine

M. Verneuil présente une note de M. Baillache *sur le dosage volumétrique de l'azote nitrique par le protosulfate de fer.*

M. Le Bel rend compte d'une recherche de M. Hatt qui s'est proposé de créer une méthode de dosage dans le tabac des bases nouvellement découvertes par MM. Pictet et Rotschy.

Ces auteurs ont indiqué que la nicotéine et son chlorhydrate sont tous deux lévogyres alors que la nicotine, lévogyre à l'état libre devient dextrogyre à l'état de chlorhydrate. On a pu baser sur cette propriété, pour comparer la richesse des tabacs en nicotéine, la méthode approximative suivante :

1° Epuiser une quantité donnée de tabac par une quantité donnée d'eau;

2° Distiller le jus ainsi obtenu, après addition de soude, et en

remplaçant l'eau au fur et à mesure, jusqu'à ce qu'on ait obtenu en distillat environ 20 fois le poids de feuilles mis en œuvre;

3° Continuer la distillation, recueillir à part une quantité déterminée de distillat et la saturer par une liqueur chlorhydrique titrée. On a un mélange de chlorhydrates lévogyres, où, par conséquent, la nicotéine domine;

4° Prendre le pouvoir rotatoire de ce mélange; puis ajouter de la soude : on obtient au polarimètre un deuxième chiffre qui permettrait avec le premier de calculer la nicotine et la nicotéine si ces deux bases existaient seules.

L'auteur se réserve d'appliquer ce procédé à l'étude comparative de tabacs d'origines diverses; il a pu déjà se rendre compte que le tabac de Kentucky renferme moins de nicotéine que le tabac du Pas-de-Calais.

L'auteur a aussi étudié les alcalis fixes restant après ces distillations, et qu'il extrayait en traitant par le benzène le résidu évaporé sur la chaux vive. Il a observé dans ces corps des propriétés toxiques très redoutables soit par injections hypodermiques (l'expérience a été faite sur des cobayes), soit pour le fumeur quand on les incorpore dans le tabac, mais ces corps n'existent qu'en quantités très faibles, variables du reste d'un tabac à l'autre.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 147. — Transformations allotropiques des aciers au nickel; par M. O. BOUDOUARD.

Historique. — La recherche des points critiques du fer et de ses alliages est actuellement d'un usage fréquent dans les laboratoires d'usines : aussi, pour répondre aux besoins de l'industrie, a-t-on cherché à rendre les méthodes aussi rapides que possible, tout en leur conservant leur précision scientifique.

La méthode de M. Osmond (observation des phénomènes calorifiques accompagnant les transformations allotropiques du métal) a été modifiée par Roberts-Austen (1): l'acier est étudié parallèlement à un bloc de platine ou de porcelaine soumis aux mêmes

(1) *The Metallographist*, juillet 1899.

causes d'échauffement ou de refroidissement. Un premier couple thermoélectrique donne, par un premier galvanomètre, la température du bloc d'acier; un second couple, placé dans le bloc de platine, est monté en opposition avec le premier et donne sur un deuxième galvanomètre la différence de température de l'acier et du platine. On reçoit sur une plaque sensible qui se déplace proportionnellement au temps les rayons lumineux réfléchis par les deux galvanomètres : on obtient ainsi deux courbes, l'une représentant la variation de température de l'acier en fonction du temps, et l'autre celle de la différence de température acier et platine, également en fonction du temps. Ces deux courbes fournissent les données du problème, et on en déduit, par une construction graphique, la position des points critiques.

Cette méthode exige l'intervention d'un mécanisme assez délicat pour déplacer la plaque sensible; elle demande encore un calcul ou un dessin, mais elle a le grand avantage de corriger naturellement les petites erreurs dues aux courants d'air et autres causes qui altèrent souvent la régularité du chauffage et du refroidissement avec le dispositif de M. Osmond; en effet, ces causes accidentelles agissent également sur les deux blocs mis en comparaison.

Les méthodes d'Osmond et de Roberts-Austen font intervenir la variable temps. Remarquant que dans le montage Roberts-Austen, on dispose de deux variations : température de l'acier et la différence de température de l'acier et du platine, qui fourniraient une représentation nette du phénomène en faisant inscrire par l'appareil lui-même une courbe ayant la température pour abscisses et la différence de potentiel pour ordonnées, M. Saladin a imaginé une nouvelle méthode d'enregistrement photographique des points critiques des aciers et des alliages en général (1).

M. Saladin conjugue deux galvanomètres (l'un pour les températures, l'autre plus sensible pour les différences de température) de façon à ce qu'un rayon lumineux réfléchi successivement par les deux miroirs soit dévié par l'un dans le sens horizontal, par l'autre dans le sens vertical. La transposition du plan dans lequel se trouve le rayon lumineux se fait aisément à l'aide d'un prisme rectangle isocèle à réflexion totale dont la face hypoténuse est inclinée à 45° sur l'horizon et les arêtes sont perpendiculaires à la

(1) Procès-verbal de la *Réunion des membres français et belges de l'Association internationale des méthodes d'essais de matériaux de construction*, 28 février 1903.

direction moyenne du rayon lumineux. Le grand avantage de la méthode de M. Saladin consiste en ce qu'il opère sur une plaque sensible fixe : on obtient des clichés exempts de toute erreur personnelle de l'observateur ; de plus, si l'on emploie un four électrique bien connu, une longue observation qui peut exiger 8 heures et plus ne dérange l'opérateur que trois fois, et quelques minutes à la fois : pour donner le courant, pour le couper au bout d'un temps déterminé une fois pour toutes, enfin pour retirer la plaque sensible et la développer au bout d'un autre temps déterminé.

Au cours d'un travail sur la détermination des points de transformation allotropiques des fers et aciers par la mesure des variations de la résistance électrique en fonction de la température (1), j'ai signalé l'importance des phénomènes de thermoélectricité qui se produisaient dans les échantillons des métaux étudiés, et j'ai montré que les courbes construites en prenant comme abscisses les températures du métal et comme ordonnées les pouvoirs thermoélectriques accusaient très nettement les points de transformations allotropiques de chaque métal. La méthode instituée par M. Saladin permettant d'étudier et d'enregistrer tous les phénomènes susceptibles d'être représentés par une fonction à deux variables, sous la condition que chacune des deux variables puisse être représentée par la rotation proportionnelle d'un miroir, j'ai pensé l'utiliser pour l'enregistrement photographique de ces courbes de thermoélectricité. Dans ce cas particulier, j'ai pu encore simplifier le dispositif expérimental décrit dans le mémoire de M. Saladin.

Description de l'appareil. — Chaque barreau de métal employé mesure 10 cm. de longueur et a un diamètre de 1 cm. ; il est percé en son milieu d'un trou de 5 mm. de diamètre destiné à loger le couple thermoélectrique devant donner la température du barreau. A chacune des extrémités du barreau, on fait un trait de scie dans lequel on mate un fil de platine à l'aide d'un morceau de fil de fer, les deux fils de platine convenablement isolés sont mis en communication avec le galvanomètre sensible. Le tout est introduit dans un tube de porcelaine analogue à celui m'ayant servi pour mes recherches sur les résistances électriques, et chauffé au moyen d'un four à résistance électrique qui me permet d'atteindre la température de 1200° au bout de 1 heure 1/2.

La méthode de M. Saladin nécessite deux couples thermoélectriques, l'un destiné à donner les températures du métal étudié,

1) *Journal of the Iron and Steel Institute*, 1903, t. 1 ; *Bull. Soc. d'encouragement pour l'ind. nationale*, octobre 1903.

l'autre les différences des températures de ce métal et d'un métal de comparaison ne subissant pas de transformations aux températures auxquelles on fait les essais (platine, acier à 25 0/0 nickel). Dans la mienne, un seul couple, celui des températures, suffit; de plus il est inutile d'employer un métal de comparaison. Le galvanomètre sensible enregistre la différence de potentiel d'origine thermoélectrique existant entre les deux extrémités de l'échantillon de métal chauffé.

Le montage de l'appareil, tel qu'il est installé au laboratoire de Chimie minérale du Collège de France, comprend, en suivant la marche du rayon lumineux, les parties suivantes: 1° source lumineuse projetant directement un rayon lumineux sur le miroir du galvanomètre sensible; 2° galvanomètre sensible avec miroir renvoyant le rayon sous un angle quelconque dans un plan horizontal; 3° prisme transposeur qui rend verticales les oscillations horizontales du rayon; 4° galvanomètre des températures avec miroir renvoyant le rayon sous un angle quelconque dans le plan horizontal; 5° lentille biconvexe permettant la mise au point; 6° écran en verre dépoli pour suivre à l'œil le phénomène ou plaque photographique pour l'enregistrer (1).

Comme source lumineuse, j'utilise un trou très petit percé dans une fenêtre de clinquant et éclairé par un bec Auer. Le galvanomètre sensible est du type Deprez-d'Arsonval, avec aimants horizontaux; le galvanomètre des températures est un galvanomètre Le Chatelier qui donne une déviation de 14 à $14^{mm},5$ par 100° entre 400 et 1065°. Les miroirs sont plans et platinés. La chambre noire nécessaire au fonctionnement de tout l'appareil mesure environ $1^{m},50$ de longueur sur $0^{m},50$ de largeur; elle est installée sur une paillasse de laboratoire surmontée d'une hotte, à l'abri des trépidations du sol.

Dans chaque expérience, la durée du chauffage est d'une heure un quart et celle du refroidissement est au moins de 6 heures; cet écart entre les durées d'échauffement et de refroidissement tient à la construction même du four, qui se trouve suffisamment bien isolé pour avoir un chauffage assez rapide et un refroidissement très lent. Chaque fois, on a soin de tracer au préalable les axes des coordonnées sur la plaque sensible en faisant osciller d'une

(1) M. Le Chatelier a décrit récemment un nouveau dispositif expérimental de la méthode de M. Saladin (Procès-verbal de la *Réunion des membres français et belges de l'Association internationale des méthodes d'essais des matériaux de construction*, 20 décembre 1903; *Revue de métallurgie*, février 1904, p. 131).

petite quantité chacun des deux galvanomètres; cela se fait aisément en y lançant successivement le courant développé dans la soudure d'un couple thermoélectrique plongé dans la vapeur d'eau bouillante.

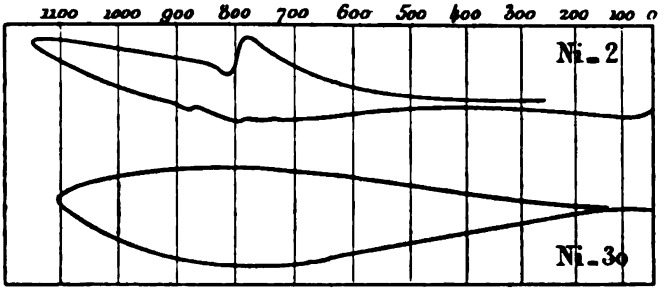
L'échelle des températures est déterminée facilement; pour le point de fusion de l'or, on emploie l'artifice indiqué par M. Saladin.

Résultats expérimentaux. — Grâce à l'obligeance de M. Guillet, chef des services chimiques de l'usine de Dion-Bouton, j'ai pu faire des essais sur des séries d'aciers spéciaux qui, pour une teneur sensiblement constante en carbone, ont des teneurs croissantes du métal spécial (nickel, chrome, manganèse). Ce sont les mêmes aciers que M. Guillet a étudiés au point de vue micrographique et mécanique. Les résultats que je donne dans ce mémoire sont relatifs aux aciers au nickel; ils montrent l'influence spécifique du métal sur la position des points de transformation. Des recherches semblables ont déjà fait l'objet de nombreux travaux de MM. Hopkinson, Le Chatelier, Osmond, Dumas, Guillaume, Charpy et Grenet.

Comment devons-nous interpréter les courbes obtenues au cours de ces expériences? Si la température du barreau était rigoureusement la même en tous ses points, on aurait une ligne droite qui, au moment des phénomènes allotropiques, présenterait des irrégularités plus ou moins importantes; en effet, ces phénomènes ne se produisant pas instantanément dans toute la masse du barreau et étant accompagnés d'une absorption de chaleur à l'échauffement, d'un dégagement de chaleur au refroidissement, il s'établirait une différence de température entre les deux extrémités du barreau, il y aurait production d'un courant thermoélectrique qui s'annulerait aussitôt la transformation terminée et le nouvel état d'équilibre atteint.

La difficulté réside dans l'obtention d'une température uniforme dans un barreau métallique de dimensions un peu considérables. antérieurement, j'ai insisté sur ce point particulier, et j'ai montré qu'étant données les conditions matérielles de mes expériences, les extrémités des barreaux chauffés étaient toujours à des températures différentes; cet écart est fonction de la vitesse de chauffage ou de refroidissement et de la température moyenne du barreau. De ce qui précède, il résulte que les forces électromotrices de contact que j'observe sont dues à une inégale répartition de chaleur dans le barreau, cette inégalité provenant elle-même du mode de chauffage employé et des phénomènes thermiques qui se produisent dans le barreau aux points critiques.

Les courbes obtenues au cours de ce travail sont telles que les abscisses représentent les températures du barreau étudié et les ordonnées, des déviations proportionnelles aux différences de potentiel entre les extrémités du barreau. Ces courbes, soit à l'échauffement, soit au refroidissement, présentent la même allure, et leur forme particulière est due au mode de chauffage; la figure ci-dessous donne les courbes relatives aux aciers à 2 et 30 0/0 de nickel, la teneur en carbone étant environ 0,100 (1).



Considérons, par exemple, la courbe de l'acier à 30 0/0 de nickel qui ne présente aucune anomalie. Au début de l'expérience, le chauffage étant assez rapide, la différence de température entre les deux extrémités du barreau croît assez rapidement pour passer par un maximum, elle décroît ensuite pour devenir nulle au fur et à mesure que la température s'élève; à un moment donné, l'extrémité la plus chaude devient la plus froide, et la différence de température changeant de signe reste ainsi pendant la période de refroidissement. Les irrégularités que l'on observe alors sur les courbes correspondent à des phénomènes qui viennent modifier l'état thermique du barreau, c'est-à-dire aux transformations moléculaires du métal. Ces anomalies sont plus ou moins accentuées suivant la nature des aciers.

D'une manière générale, voici comment s'expliquent les points anguleux des courbes.

A l'échauffement, au moment de la transformation moléculaire, il y a absorption de chaleur; comme cette transformation est progressive, il se fait dans le barreau une répartition plus uniforme de la chaleur, qui est indiquée par l'existence du point minimum

(1) Les courbes relatives aux aciers au nickel, qui ont servi à établir le tableau des résultats de la page 779, sont reproduites dans la *Revue de métallurgie* (février 1904).

de la courbe; ce minimum correspond en même temps au maximum d'intensité du phénomène thermique. La courbe remonte ensuite pour rejoindre la courbe normale des variations de différence de potentiel dues simplement aux différences de température des extrémités du barreau.

Au refroidissement, le phénomène est un peu plus complexe d'autant plus qu'il est plus intense. Par suite du dégagement de chaleur consécutif à la transformation moléculaire, on ne devrait observer qu'un maximum; or la courbe présente un minimum suivi d'un maximum. La température du barreau étant différente aux deux extrémités, la transformation est commencée à l'une des extrémités, la plus froide, alors qu'elle ne l'est pas à l'autre; à ce moment, une répartition plus uniforme de la chaleur tend à se faire (point minimum de la courbe). Mais le phénomène progresse peu à peu dans le barreau; la différence de température entre les deux extrémités croît, et lorsqu'elle est maxima, la différence de potentiel correspondante atteint également un maximum. A partir de cet instant, la courbe descend pour rejoindre la courbe normale des variations dues simplement aux différences de températures.

Il est facile de concevoir facilement l'existence de ces courbes normales dans les intervalles correspondant aux transformations moléculaires, et de déterminer approximativement l'importance des phénomènes thermoélectriques produits dans le métal : l'allure des courbes nous autorise en effet à raccorder les parties extérieures aux anomalies. Il est ainsi possible d'avoir une mesure approchée de la différence de potentiel d'origine thermoélectrique propre aux modifications du métal en déterminant les ordonnées de la courbe par rapport à la courbe normale, dans la région des points critiques. On voit alors que la transformation moléculaire commence à la même température à l'échauffement et au refroidissement; s'il paraît quelquefois en être autrement, notamment pour les aciers à haute teneur en nickel, cela tient à l'incertitude avec laquelle on est obligé de tracer les courbes de raccordement entre les segments des courbes normales.

Le tableau ci-dessous donne les résultats relatifs à deux séries d'aciers au nickel, dans lesquels la teneur en nickel varie de 0 à 30 0/0. On a pris comme températures des points critiques les origines des anomalies. Au refroidissement, étant donnée l'extrême lenteur avec laquelle se produisent les transformations moléculaires, il est quelquefois très difficile de déterminer exactement l'origine de l'anomalie; pour les aciers à haute teneur en nickel,

les températures des points singuliers pris sur les courbes de refroidissement correspondent aux changements brusques dans la direction des courbes.

COMPOSITION CENTÉSIMALE DES ACIERS.						DÉSIGNATION des aciers.	POINTS SINGULIERS.				
							Échauffement.			Refroidissement.	
C	Ni	Mn	S	Si	P						
Série I. — 0,120 de carbone environ.											
0,07	2,23	0,025	0,006	0,070	traces	2	850°	775°	725°	830°	710° (p. vis.)
0,125	5,23	0,015	0,004	0,046	id.	5	»	770°	695°	»	710°
0,125	7,13	0,20	0,005	0,050	id.	7	»	690°	660°	»	650°
0,132	10,10	traces	0,005	0,100	id.	10	»	675°	650°	»	575°
0,125	12,07	id.	0,002	0,090	id.	12	»	640°	610°	»	420°
0,110	15,17	id.	0,004	0,020	id.	15	»	»	620°	»	360°
0,176	20,10	id.	0,004	0,025	id.	20	»	»	600°	»	285°
0,160	25,85	id.	0,007	0,036	id.	25	»	»	510°	»	175°
0,120	30,00	id.	traces	0,031	id.	30	»	»	»	»	»
Série II. — 0,800 de carbone environ.											
0,800	2,20	0,107	0,005	0,100	traces	2		705°			695°
0,776	4,90	0,092	0,001	0,085	id.	5		675°			625°
0,815	7,09	0,125	0,003	0,100	id.	7		665°			560°
1,05	9,79	0,097	0,001	traces	id.	10		625°			»
0,760	12,27	0,092	0,004	0,086	id.	12		625°			»
0,795	15,04	0,060	0,007	0,091	id.	15		590°			»
0,800	20,01	0,020	0,003	0,089	id.	20		560°			»
0,790	25,06	0,070	0,002	traces	id.	25		515° (p. vis.)			»
0,810	29,96	0,030	0,004	0,139	id.	30		»			»

(College de France, laboratoire de M. le prof. Le Chatelier.)

N° 148. — Sur un tartrate chromeux cristallisé; par M. G. BAUGÉ.

Dans le but d'obtenir une combinaison d'acide tartrique et de protoxyde de chrome, nous avons fait agir les tartrates de potassium ou d'ammonium en solution concentrée sur l'acétate de protoxyde de chrome récemment préparé et encore humide. Dans ces conditions, il ne se produit à froid aucune réaction. En portant le mélange à l'ébullition, on obtient une solution bleu céleste se détruisant rapidement, avec dégagement gazeux et oxydation.

Préparation du tartrate chromeux. — L'appareil dont nous nous sommes servi se compose : 1° d'une fiole conique fermée par un bouchon traversé de deux tubes pouvant y glisser à frottement doux et recourbés extérieurement à angle droit; 2° d'un appareil

filtrant constitué d'un verre de lampe formé lui-même de deux parties cylindriques d'inégal diamètre et réunies par un épaulement carré. La partie étroite du tube constitue la partie supérieure de l'appareil et est fermée à l'aide d'un bouchon à deux trous livrant passage : 1° à un tube l'affleurant intérieurement et recourbé extérieurement à angle droit; 2° à une baguette de verre pouvant être facilement déplacée. Contre l'épaulement de la partie inférieure on place un anneau de caoutchouc, puis deux ou trois rondelles de fort papier à filtrer, puis un disque de porcelaine percé de trous. Le tout est maintenu en place par du coton hydrophile qui, comprimé par le bouchon inférieur, fait office de ressort tout en restant suffisamment élastique pour éviter la rupture de l'appareil. Enfin, un tube affleurant l'intérieur du bouchon permet de mettre l'appareil maintenu verticalement en relation avec une trompe à vide. Dans la fiole conique, traversée par un courant de gaz carbonique bien privé d'oxygène par son passage dans des barbotteurs contenant du chlorure chromeux dissous, on fait arriver, par le jeu des tubes et en s'aidant de la pression de l'appareil à gaz carbonique, de l'acétate chromeux lavé et encore humide, puis une solution bouillie, froide, au tiers d'acide tartrique. L'acétate chromeux disparaît rapidement et le liquide prend une belle teinte bleue. La fiole conique est alors placée dans une solution bouillante saturée de chlorure de sodium ; il ne tarde pas à se déposer une poudre bleue en même temps qu'il distille un mélange d'acide acétique et de vapeur d'eau (1). Quand le précipité n'augmente plus, l'appareil est abandonné au refroidissement, puis relié au tube filtrant. Dès que ce dernier est plein de gaz carbonique, on retire la baguette de verre, puis, par le jeu des tubes de la fiole, on y fait passer, en agitant, le précipité ainsi que ses eaux mères. La baguette de verre est ensuite remise en place, le courant gazeux adapté directement sur le tube filtrant et la trompe mise en action. Dans ces conditions, la filtration est fortement accélérée par la pression du gaz et l'aspiration.

Aussitôt que les eaux mères sont entièrement filtrées, on arrête l'aspiration, enlève la baguette de verre, et, à l'aide d'un entonnoir à douille longue et d'un diamètre inférieur à celui de la baguette on introduit de l'eau bouillie froide saturée de gaz CO^2; l'appareil est refermé et l'aspiration rétablie.

Il faut, en renouvelant les mêmes manœuvres, laver le précipité

(1) Cet entraînement d'acide acétique a déjà été utilisé par M. H. Moissan pour préparer l'oxalate chromeux (*Ann. Chim. Phys.*, 5e série, 1882, t. 30

jusqu'à ce que le tampon de coton soit redevenu bien blanc; il suffit ensuite, après le dernier lavage, de sécher le sel; pour cela, on remplit 2 fois l'appareil d'alcool à 90°, 2 fois d'alcool absolu et enfin 2 fois d'éther anhydre.

Après l'écoulement de l'éther, on supprime l'aspiration et on place l'appareil, toujours traversé de gaz CO^2, au-dessus d'un récipient contenant de l'eau en ébullition jusqu'à parfaite disparition de vapeur d'éther.

Il suffit ensuite de flaconner après refroidissement, en tubes scellés pleins de gaz carbonique.

Propriétés. — Ce sel est une poudre de couleur bleu pâle; au microscope il se présente sous la forme de cristaux prismatiques. Sa densité à 15° est 2,33.

Il est insoluble dans l'eau bouillie froide ou bouillante, de même que dans l'eau saturée de gaz carbonique.

Placé dans l'air sec à la température ordinaire, il s'oxyde peu à peu en devenant vert.

Abandonné au sein de l'eau aérée, il s'oxyde lentement en fournissant une liqueur limpide et violette.

Le chlore sec, sans action sur lui à froid, le décompose en sesquioxyde et charbon dès la première impression de chaleur; à température plus élevée, il y a formation de sesquichlorure qui se sublime.

L'hydrogène sulfuré sec ne l'attaque qu'au voisinage du rouge sombre, avec formation de sulfure noir et dégagement d'hydrogène.

Dans les gaz hydrogène, chlorhydrique, sulfureux, ammoniac et carbonique *secs*, il se détruit vers le rouge sombre, avec formation de sesquioxyde vert.

Les acides chlorhydrique, sulfurique ou phosphorique concentrés ou étendus sont sans action sur lui à froid. A chaud, ils le dissolvent avec production de solutions bleues.

Les acides tartrique, acétique concentrés ou acétique étendu ne l'attaquent pas à froid. A l'ébullition on obtient une solution bleue avec l'acide tartrique et une solution rouge ou un précipité d'acétate chromeux avec l'acide acétique étendu, ce dernier acide concentré étant sans action dans les mêmes conditions.

La potasse aqueuse donne un précipité brun.

L'ammoniaque liquide le dissout rapidement à froid avec production d'une liqueur bleue se décomposant de suite en donnant un dépôt de sesquioxyde de chrome. Si l'on fait bouillir, le sesquioxyde se dissout avec production de liqueur verte limpide.

La baryte et la chaux en suspension dans l'eau n'ont d'action ni à froid ni à l'ébullition.

Le tartrate chromeux réduit rapidement à froid la solution d'azotate d'argent ammoniacal.

L'azotate neutre n'est, dans ces conditions, décomposé que beaucoup plus lentement.

Le tartrate chromeux mis à l'abri de l'oxygène de l'air, en contact avec une solution concentrée de carbonate de potassium, de sodium ou d'ammonium, se convertit rapidement à froid en le carbonate double du protoxyde de chrome correspondant (1). Si l'on porte à l'ébullition le mélange, on constate que le carbonate double fonce en couleur, reprend sa couleur primitive par le refroidissement et reste inaltéré ; il ne se forme donc pas dans ces conditions d'oxyde salin de chrome (2). Nous nous sommes assuré que les tartrates alcalins empêchaient la décomposition des carbonates doubles avec formation d'oxyde salin. Cependant, si l'on opère en liqueur très diluée et renfermant une forte proportion de carbonate alcalin par rapport au tartrate mis en œuvre, on constate que l'oxyde salin se forme facilement et que la réaction est quantitative. Nous avons utilisé cette propriété pour déterminer la composition du tartrate.

Analyse. — Dans un flacon à fond plat, de 1 litre, traversé par un courant de gaz carbonique, nous faisons bouillir doucement pendant quelques minutes, une solution de 10 gr. de carbonate de potassium dans 500 gr. d'eau, puis, sans interrompre l'ébullition nous ajoutons un poids de tartrate chromeux voisin 400 milligr. et préalablement délayé dans un peu d'eau bouillie saturée de gaz carbonique. Le carbonate double formé se détruit rapidement en dégageant de l'hydrogène, du gaz carbonique et précipitant de l'oxyde salin de chrome. Il faut une heure de double ébullition pour que la décomposition soit complète, ce que l'on reconnait quand le précipité d'oxyde salin rassemblé au centre de la fiole par un mouvement giratoire ne dégage plus de fines bulles gazeuses. En opérant dans ces conditions, la formation de l'enduit adhérent brun que nous avons signalée (3) ne se produit plus, cet enduit se détachant rapidement et nageant dans le liquide sous forme de paillettes.

(1) G. Baugé, Sur quelques carbonates doubles du protoxyde de chrome et oxyde salin de chrome (*Ann. Chim. Phys.*, 7e série, t. 19, p. 158).

(2) *Loc. cit.*

(3) *Loc. cit.*

On laisse refroidir dans le courant gazeux puis filtre rapidement et lave le précipité à l'eau froide saturée de gaz carbonique, puis à l'eau bouillante jusqu'à ce que les eaux de lavage ne précipitent plus le chlorure de baryum. Le filtre séché et calciné donne du sesquioxyde de chrome. Les eaux mères et les eaux de lavage sont réduites à environ 50 cc., puis saturées par l'acide chlorhydrique et évaporées à sec.

Le résidu repris par quelques centimètres cubes d'eau bouillante est additionné d'une goutte de phénolphtaléine, puis d'eau de chaux limpide et chaude pour colorer très légèrement, enfin de quelques centimètres cubes de chlorure de calcium. On abandonne 24 heures, filtre, lave à l'eau froide jusqu'à plus de précipité par le nitrate d'argent azotique, sèche, calcine et pèse la chaux d'où l'acide tartrique est déduit (1).

Les résultats obtenus sont les suivants :

	I.	II.	III.	Théorie p. 100.
Cr.....	26.15	25.90	25.92	26
$C^4H^6O^6$.....	74.90	74.96	75.10	75

D'autre part, nous avons chauffé dans un courant d'oxygène le tartrate placé dans une nacelle, puis fait passer les gaz produits sur une colonne d'oxyde de cuivre chauffé au rouge et recueilli l'eau et le gaz carbonique formés dans des tubes à ponce sulfurique et à potasse, le sesquioxyde de chrome restant dans la nacelle ; nous avons obtenu :

	I.	II.	III.	Théorie p. 100.
C.....	23.93	24.10	24.05	24
H.....	1.99	1.97	2.02	2
Cr.....	25.98	25.90	26.06	26

En résumé, l'acide tartrique forme avec le protoxyde de chrome un composé anhydre cristallisé de couleur bleue et auquel l'analyse assigne la formule $C^4H^4CrO^6$.

N° 149. — Différenciation des alcools primaires, secondaires et tertiaires de la série grasse ; par MM. André KLING et Marcel VIARD.

Les procédés de différenciation des alcools primaires secondaires et tertiaires sont assez nombreux mais d'une application souvent difficile ou d'une insuffisante généralisation.

(1) Pour tenir compte de la solubilité du tartrate de calcium, on doit ajouter 0gr,017 au poids de la chaux obtenue par chaque 100 cc. de liqueur totale employée.

La méthode de Boutleroff, consistant à oxyder les alcools à différencier, exige une assez grande quantité de substance et une analyse souvent délicate des produits d'oxydation.

Le chauffage de l'alcool avec de l'acide oxalique (procédé Cahours et Demarçay) nécessite également de grandes quantités de matière première et ne permet de différencier avec certitude que les alcools tertiaires.

La détermination des vitesses et limites d'éthérification (Menschoukine) est incontestablement la meilleure méthode de diagnose des 3 alcools mais son emploi est délicat.

Quant à la méthode de V. Meyer (formation d'acides nitroliques et de nitrols), elle ne s'applique qu'à un nombre relativement restreint de termes et ses résultats sont négatifs en ce qui concerne les alcools tertiaires.

Enfin, il existe un procédé commode par caractériser les alcools tertiaires, il consiste à les déshydrater en présence de Br et de CS^2 et de rechercher SO^4H^2 provenant de cette réaction. Mais ce procédé manque de généralité puisqu'il ne s'applique qu'à une seule des classes d'alcools.

Nous avons cherché s'il n'existerait pas une méthode simple et rapide permettant de conclure immédiatement à quelle classe appartient un alcool et nous avons pensé à utiliser dans ce but l'inégale résistance des alcools vis-à-vis de la chaleur.

Les alcools tertiaires, si facilement déshydratés avec formation de carbures non saturés, sont déjà décomposés en 2 molécules à la température d'ébullition du naphtalène (218°), tandis que les alcools primaires et secondaires restent intacts.

Mais si on élève la température à 360°, point d'ébullition de l'anthracène, les alcools primaires seuls résistent, les secondaires et les tertiaires étant décomposés.

Si donc on prend, par la méthode Meyer, la densité de vapeur d'un alcool, d'abord dans la vapeur de naphtalène, puis dans la vapeur d'anthracène on pourra, suivant que la densité sera normale ou moitié de la densité théorique, conclure que l'alcool est primaire, secondaire ou tertiaire.

Nous avons constaté que la méthode est appliquable jusqu'aux termes en C^7 pour les alcools primaires, en C^9 pour les secondaires en C^{12} pour les tertiaires. Au delà de ces termes, ou bien les alcools ne sont pas suffisamment vaporisés, ou bien ils se décomposent irrégulièrement.

Une partie des alcools qui nous ont servi pour les déterminations nous ont été très aimablement fournis par MM. Grignard et

Masson auxquels nous sommes heureux d'adresser nos remerciements. Les autres ont été, pour la plupart, préparés au laboratoire.

Les résultats de plus de 250 déterminations sont résumés dans le tableau ci-dessous. Les densités auxquelles on s'est arrêté correspondent aux volumes après une durée d'expérience de *5 minutes*.

Le grand avantage de ce procédé, outre sa rapidité, est qu'il n'exige qu'une quantité de matière variant entre 1 et 6 centigr.

TABLEAU I.

K Coefficient égal au rapport de la densité théorique à la densité trouvée... $\frac{D}{D_1}$ (dans le naphtalène).

K' — — $\frac{D}{D_2}$ (dans l'anthracène).

ALCOOLS.	FORMULES.	D théorique.	D_1 naphtalène.	$K = \frac{D}{D_1}$ naphtalène.	D_2 anthracène.	$K' = \frac{D}{D_2}$ anthracène.
	Alcools primaires.					
hylique	$H-CH^2-OH$	1,10	1,16	0,948	1,10	1,000
ylique	CH^3-CH^2-OH	1,59	1,58	1,006	1,59	1,000
pylique.....	$C^3H^5-CH^2-OH$	2,07	2,02	1,024	2,05	1,009
ylique normal.....	$C^4H^9-CH^2-CH^2OH$	2,56	2,51	1,019	2,42	1,057
utylique	$(CH^3)^2=CH-CH^2OH$	2,56	2,46	1,040	2,43	1,059
mylique inactif.....	$(CH^3)^2=CH-CH^2-CH^2OH$	3,04	2,85	1,066	2,94	1,034
mylique actif.....	$C^2H^5-CH(CH^3)-CH^2OH$	3,04	2,89	1,051	2,95	1,030
exylique.....	$(CH^3)^2-CH-(CH^2)^2-CH^2OH$	3,53	3,62	0,975	3,19	1,106
lique	$CH^2=CH-CH^2OH$	2,00	1,90	1,052	1,76	1,136
	Alcools secondaires.					
ropylique	$(CH^3)^2=CH-OH$	2,07	2,00	1,035	1,29	1,604
ylethylcarbinol.....	$\frac{CH^3}{C^2H^5}>CH-OH$	2,56	2,16	1,040	1,33	1,905
ylcarbinol.....	$(C^2H^5)^2=CH-OH$	3,04	2,97	1,023	1,51	2,013
ylbutylcarbinol..... ...	$\frac{CH^3}{CH^3-(CH^2)^3}>CH-OH$	4,50	4,33	1,039	2,26	1,991
ubutylcarbinol.....	$[(CH^3)^2=CH-CH^2]^2=CH-OH$	4,98	4,33	1,150	2,61	1,908
	Alcools tertiaires.					
ethylcarbinol.....	$(CH^3)^3\equiv C-OH$	2,56	1,64	1,564	1,42	1,802
ylethylcarbinol	$(CH^3)^2(C^2H^5)=C-OH$	3,04	1,68	1,832	1,64	1,853
hylcarbinol.....	$(C^2H^5)^3\equiv C-OH$	4,01	2,27	1,766	2,16	1,856
ylhexylcarbinol..... ..	$(CH^3)^2[CH^3-(CH^2)^5]\equiv C-OH$	4,98	3,01	1,654	2,57	1,937
thisobutylcarbinol....	$C^2H^5)^2[(CH^3)^2-CH-CH^2]\equiv C-OH$	4,98	2,50	1,992	2,50	1,992
ethylhexylcarbinol.....	$(C^2H^5)^2[CH^3-(CH^2)^5]=C-OH$	5,95	3,62	1,643	3,04	1,957
diisoamylcarbinol... ...	$CH^3[(CH^3)^2=(CH^2)^2]^2=C-OH$	6,45	3,96	1,628	3,55	1,816
triethylcarbinol	$(C^2H^5)^3[CH^3-CH^2]=C-OH$	6,92	3,55	1,949	3,45	2,005
...yl 1.1-décanène-10-ol-1	$(CH^3)^2[CH^2=CH-(CH^2)^8]=C-OH$	6,85	3,80	1,802	3,41	2,008

A titre d'exemple, une comparaison a été établie entre les alcools en C^5. Les résultats sont les suivants :

TABLEAU II.

Comparaison entre quatre alcools en C^5.

Diméthyléthylcarbinol $\begin{matrix}(CH^3)^2\\ C^2H^5\end{matrix}\!\!>\!C\text{-}OH$ ..... Tertiaire.

Diéthylcarbinol $(C^2H^5)^2\text{=}CH\text{-}OH$ ..... Secondaire.

Alcool isoamylique inactif $(CH^3)^2\text{-}CH\text{-}CH^2\text{-}CH^2OH$ ..... Primaire.

Alcool isoamylique actif $\begin{matrix}C^2H^5\text{-}CH\text{-}CH^2OH\\ |\\ CH^3\end{matrix}$ ..... Primaire.

D théorique 3,047

ALCOOLS.	D_1.	$K=\frac{D}{D_1}$.	D_2.	$K'=\frac{D}{D_2}$.
Diméthyléthylcarbinol.....	1,68	1,832	1,64	1,853
Diéthylcarbinol.....	2,97	1,023	1,51	2,013
Isoamylique inactif.....	2,85	1,066	2,94	1,034
Isoamylique actif.....	2,89	1,051	2,95	1,030

On remarquera que, pour les températures choisies, la décomposition du premier terme d'une série d'alcools dissociables est encore incomplète ; ce n'est qu'à partir du second terme que la densité devient sensiblement égale à la demie densité théorique.

Les alcools à radicaux phényliques échappent à l'application de cette méthode. Nous nous proposons néanmoins de rechercher des températures convenables qui nous permettent d'étendre notre procédé aux alcools de la *série aromatique*.

En ce qui concerne tout au moins l'alcool allylique on voit que la coexistence de la fonction éthylénique et de la fonction alcool ne modifie pas sensiblement sa résistance puisqu'il se place à côté des primaires de la série saturée.

Nous avons également vérifié que les glycols paraissent se ranger à côté des alcools dont ils possèdent la fonction la moins résistante.

Quelques déterminations faites sur ces diols sont relatées au tableau ci-dessous.

TABLEAU

TABLEAU III.

GLYCOLS.	FORMULES.	D théorique.	D_1 naphtalène.	$K = \frac{D}{D_1}$ naphtalène.	D_2 anthracène.	$K' = \frac{D}{D_2}$ anthracène.
	Glycol biprimaire.					
lglycol	$\begin{matrix} CH^2 - CH^2 \\ \vert \quad\quad \vert \\ OH \quad OH \end{matrix}$	2,14	2,68	0,798	2,04	1,049
	Glycol possédant une fonction alcool secondaire.					
yglycol prim. sec.....	$\begin{matrix} CH^3-CH - CH^2 \\ \vert \quad\quad \vert \\ OH \quad OH \end{matrix}$	2,63	2,46	1,069	1,45	1,813
lglycol prim. sec.....	$\begin{matrix} CH^3-CH^2-CH - CH^2 \\ \vert \quad\quad \vert \\ OH \quad OH \end{matrix}$	3,11	2,72	1,143	1,55	2,008
lglycol bisec.....	$\begin{matrix} CH^3-CH - CH-CH^3 \\ \vert \quad\quad \vert \\ OH \quad OH \end{matrix}$	3,11	2,73	1,139	1,52	2,046
	Glycol possédant une fonction alcool tertiaire.					
lglycol prim. tert.....	$\begin{matrix} CH^3 \\ C^2H^5 \end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix} CH^2-OH \\ OH \end{matrix}$	3,60	1,87	1,925	1,76	2,045

Nous avions espéré pouvoir déterminer quantitativement les proportions d'alcools de classes diverses existant dans un mélange mais nous avons dû renoncer à ces recherches : en effet, lorsqu'on opère sur un mélange de divers alcools il y a entraînement des plus résistants à la dissociation par les moins résistants.

(Travail fait à l'École de Physique et de Chimie, laboratoire de M. Hanriot.)

N° 150. — Action du trichlorure de phosphore sur le méthanal ; par M. Marcel DESCUDÉ.

I. *Polyoxyméthylène.* — Le trichlorure de phosphore étant un chlorure négatif, il était à prévoir qu'il se comporterait vis-à-vis du méthanal comme le font les chlorures d'acides organiques. J'ai montré (1) que ceux-ci s'unissent au méthanal en donnant un éther méthylique monochloré, et que la réaction est surtout rapide lorsqu'on opère en présence de $ZnCl^2$. A côté du dérivé méthylique chloré, on observe toujours la formation d'une notable proportion du dérivé qui en résulte par substitution au chlore du reste d'acide

(1) *Comptes rendus*, t. 134, p. 1065.

du chlorure employé. Les réactions sont représentées par les trois équations suivantes :

$$R\text{-}COCl + CH^2O = R\text{-}COOCH^2Cl,$$

$$2(R\text{-}COOCH^2Cl) = (R\text{-}CO)^2O + O{=}(CH^2Cl)^2,$$

$$(R\text{-}CO)^2O + CH^2O = (R\text{-}COO)^2CH^2.$$

Nous allons voir que PCl^3 se comporte de même ; toutefois, le seul produit que l'on puisse isoler, et en grande quantité d'ailleurs, est justement l'oxyde de méthyle bichloré symétrique, que je n'avais jusqu'ici séparé qu'avec peine des autres composés auxquels il était mélangé, et dont la proportion était toujours très faible.

Mode opératoire. — Dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant on introduit du trioxyméthylène commercial et une pincée de chlorure de zinc fondu pulvérisé ; puis on fait tomber peu à peu du trichlorure de phosphore à l'aide d'un tube à brome. La masse s'échauffe rapidement, se liquéfie et entre en ébullition. Celle-ci une fois calmée, et l'oxyde de méthylène ayant totalement disparu, on distille le liquide sirupeux obtenu, sous une pression de 30 à 40 mm. On chauffe au bain d'huile, un peu au-dessus de 100° et on refroidit avec de la glace le ballon réfrigérant. Dans ce dernier on recueille un liquide incolore, mobile, fumant à l'air, qui est de l'oxyde de méthyle bichloré à peu près pur. Redistillé sous la pression ordinaire, il passe en entier entre 102 et 105°.

Dosage du chlore. — Trouvé : 61,48 et 61,44 ; calculé : 61,73.

On devait se demander si ce composé ne provenait pas d'une réaction entre HCl et CH^2O, comme cela a lieu avec HBr [Louis Henry (1)], d'après l'équation :

$$(1) \qquad 2HCl + 2CH^2O = H^2O + O\begin{<}{CH^2Cl}{CH^2Cl}.$$

Bien que rien de semblable ne se produise dans les conditions ordinaires, il aurait pu se faire que la présence de PCl^3 rendît le phénomène possible, l'eau formée décomposant au fur et à mesure PCl^3, l'acide chlorhydrique ainsi formé réagissant à son tour.

$$(2) \qquad PCl^3 + 3H^2O = P(OH)^3 + 3HCl,$$

(1) *Bull. Acad. royale de Belgique*, 3e série, t. 26, n° 12.

De sorte que la réaction finale aurait été représentée par :

$$(3) \qquad PCl^3 + 6CH^2O + 3HCl = P(OH)^3 + 3\left(O\begin{matrix}CH^2Cl\\CH^2Cl\end{matrix}\right).$$

A priori, la quantité d'HCl nécessaire ne pouvait provenir de la petite quantité d'eau renfermée dans l'oxyméthylène commercial. Toutefois, pour plus de certitude, j'ai réalisé l'expérience suivante :

Dans un mélange de 180 gr. (6 CH^2O) de polyoxyméthylène *pur* et *sec* (1), et de 137 gr. (1 mol) de PCl^3, renfermés dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, on fait passer un courant d'acide chlorhydrique *sec. Ce gaz se dégage aussitôt sans être absorbé*, on ajoute une pincée de chlorure de zinc, et bientôt on observe les mêmes phénomènes que dans la précédente opération ; mais il reste un abondant dépôt de $(CH^2O)^n$. Comme il n'y a eu aucune variation de poids, on doit en conclure que la réaction (3) ne s'est pas produite.

Si l'on ajoute une nouvelle molécule de PCl^3, la réaction reprend presque aussitôt et bientôt tout le méthanal a disparu. A la distillation sous pression réduite, on recueille environ 160 gr. d'oxyde de méthyle bichloré symétrique.

Le résidu de cette distillation est très visqueux et sous l'action de la chaleur, même dans le vide, il se dégage abondamment de l'aldéhyde formique qui se dépose à l'état polymérisé. Traité par l'eau il s'y dissout avec une forte élévation de température et la dissolution renferme de l'acide phosphoreux. Comme il n'est pas intervenu la moindre trace d'eau, ce dernier produit n'a pu prendre naissance dans la réaction et il s'est formé un dérivé méthylénique correspondant, ultérieurement détruit par l'eau. Par analogie avec ce qui a lieu pour les chlorures d'acides, voici les équations qui expliquent vraisemblablement les faits observés :

$$PCl^3 + 3CH^2O = P(OCH^2Cl)^3,$$

$$2[P(OCH^2Cl)^3] = P^2O^3 + 3\left(O\begin{matrix}CH^2Cl\\CH^2Cl\end{matrix}\right).$$

Quoiqu'il en soit, le fait important réside dans la préparation commode du composé $O\begin{matrix}CH^2Cl\\CH^2Cl\end{matrix}$. Jusqu'ici on ne l'obtenait qu'avec peine, en faisant agir le chlore sur l'oxyde de méthyle ou

(1) Je l'ai préparé par polymérisation d'une solution de formaldéhyde à l'aide de SO^4H^2.

sur son dérivé monochloré, dont M. Louis Henry a donné une préparation assez avantageuse. Mais ce sont là des modes de formation plutôt que de véritables procédés de préparation. Celui que je viens de signaler est pratique et rapide, en même temps que peu coûteux, ce qui fera de $O<^{CH^2Cl}_{CH^2Cl}$ un produit courant. Je me propose de l'employer pour la formation synthétique de divers composés.

II. *Solution aqueuse d'aldéhyde formique.* — L'action du trichlorure de phosphore sur une solution aqueuse d'aldéhyde formique apparaît tout d'abord comme équivalente à celle de HCl. Elle en diffère toutefois, *a priori*, par deux points : 1° HCl agit ici à l'état naissant; 2° la formation de cet acide se faisant aux dépens de l'eau de la solution aldéhydique, il en résulte que cette dernière se concentre de plus en plus. C'est vraisemblablement à ces deux circonstances qu'il faut attribuer les différences observées dans les résultats que l'on obtient suivant que l'on emploie l'un ou l'autre de ces deux modes opératoires.

M. Lösekann (1) a étudié, le premier, l'action de l'acide chlorhydrique sur la solution aqueuse de méthanal. D'après cet auteur, le produit obtenu serait une combinaison molécule à molécule de méthanal et d'acide chlorhydrique, à laquelle il attribue la formule $CH^2<^{Cl}_{OH}$ et qu'il nomme *alcool chlorométhylique*.

Quelques années plus tard, M. G. H. Coops (2) ayant voulu se procurer ce produit ne put y parvenir et fut amené à reprendre cette étude. Ses conclusions sont que M. Lösekann n'a pas pu avoir en mains le soi-disant alcool chlorométhylique, et bien que n'ayant isolé d'une façon certaine aucun produit, il admet la formation de combinaisons de formule générale :

$$HO\text{-}CH^2\text{-}O\text{-}CH^2\text{-}O \ldots CH^2\text{-}Cl.$$

Les résultats consignés dans ce mémoire ont reçu, sur certains points, une interprétation erronnée, ce qui m'a engagé à examiner à mon tour cette question ; mais en substituant à HCl, le trichlorure de phosphore.

Mode opératoire. — Dans un ballon contenant une dissolution aqueuse de méthanal au maximum de concentration, on verse peu à peu du trichlorure de phosphore, en agitant constamment dans

(1) *Chemical Zeitung*, t. **14**, p. 1408.
(2) *R. tr. ch. P.-B.*, 2e série, 1901, t. **20**.

de l'eau froide, et on n'en ajoute une nouvelle dose que lorsque la première a complètement disparu. HCl réagit au fur et à mesure de sa formation et ne se dégage qu'à la fin de l'opération. A ce moment le liquide se sépare en deux couches. La couche inférieure très visqueuse renferme l'acide phosphoreux ; la couche supérieure très mobile est décantée et mise en contact, pendant 24 heures, avec du chlorure de calcium fondu. On y dose ensuite le chlore : à cet effet, on l'introduit dans une ampoule qu'on place avec de l'eau, dans un matras du Wurtz ; on scelle le matras à la lampe et on le chauffe au bain-marie, après avoir cassé l'ampoule. La décomposition est presque instantanée ; il suffit alors de faire un dosage par l'azotate d'argent ou un dosage acidimétrique. J'ai constaté la concordance parfaite des deux méthodes et j'ai, dans la suite adopté la seconde qui est de beaucoup la plus rapide.

	TROUVÉ		CALCULÉ	
	par nous.	par Coops.	pour $CH^2O + HCl$.	pour $4CH^2O + 3HCl$.
Cl.....	I. 46,96 II. 47,08	I. 34,46 II. 36,27 III. 36,15	53,38	46,40

Notre produit, qui renferme beaucoup plus de chlore que celui de M. Coops, n'en renferme pas autant que la combinaison $CH^2O + HCl$, analogue au produit obtenu par M. Louis Henry (1) ($CH^2O + HBr$) et correspond assez bien à $4CH^2O + 3HCl$.

Propriétés. — Ce produit est très instable. L'eau le décompose avec une grande rapidité et dégagement de chaleur ; nous reviendrons plus loin sur ce point. Il s'altère déjà à la température ordinaire et dans l'air sec; abandonné dans un exsiccateur à chaux vive, il y a perte d'acide chlorhydrique, *sans qu'il se forme de polymère du méthanal.* Un dosage de chlore effectué après 2 jours a donné 39,06, ce qui correspond à des combinaisons renfermant une plus forte proportion de CH^2O. Cette décomposition est plus rapide à chaud, mais elle se complique du fait de l'intervention de la chaleur.

Action de la chaleur. — On a distillé au bain d'huile et la distillation a commencé vers 50°. Le thermomètre n'a pas dépassé 75°,

(1) *Loc. cit.*

bien que le bain ait été porté, à la fin, à 125°. On recueille ainsi 1/3 du produit environ, et on constate un dépôt d'oxyméthylène.

Dosage de chlore. — *Portion distillée :* 46,66 ; *portion restante :* 46,68.

Il est curieux de retrouver les mêmes nombres, dans ces deux dosages, mais c'est pure coïncidence. Il est possible que le liquide distillé ait conservé la même composition que le liquide primitif; mais le résidu est évidemment différent, et même un mélange. D'après ce que nous venons de voir, la première action de la chaleur est d'éliminer HCl ; les combinaisons moins chlorées qui en résultent sont décomposées à chaud, d'où départ de CH^2O. Dès lors, CH^2O et HCl se trouvent dans un état particulièrement apte à entrer en réaction et il peut se former une certaine quantité d'oxyde de méthyle bichloré, ou de dérivés analogues, de formule générale :

$$Cl\text{-}CH^2\text{-}O\text{-}CH^2\text{-}O \ldots CH^2Cl.$$

Les premiers termes renfermant beaucoup de chlore, on s'explique par là que la teneur du résidu n'ait pas varié.

Ce résidu a été à son tour distillé, mais sous pression réduite (20 à 30 mm.). On a chauffé jusqu'à 120°, et le thermomètre intérieur n'a pas dépassé 80°.

Dosage du chlore. — Dans la portion recueillie : **49,84**, ce qui est bien d'accord avec notre façon de voir.

Action de l'eau. — Le produit primitif tombe au fond de l'eau et y disparaît *entièrement* après quelques instants d'agitation, par suite de son dédoublement en CH^2O et HCl. Si l'on n'agite pas, le liquide inférieur se sature d'acide chlorhydrique et polymérise peu à peu l'aldéhyde mise en liberté. M. Coops, prenant ce produit solide pour du trioxyméthylène $(CH^2O)^3$, s'appuie sur cette réaction pour admettre l'existence du corps :

$$HO\text{-}CH^2\text{-}O\text{-}CH^2\text{-}O\text{-}CH^2Cl.$$

Sans vouloir m'étendre sur cette question des polymères de l'aldéhyde formique, je rappellerai que de l'étude approfondie faite par divers chimistes et notamment par M. Delépine (1), il résulte que, seul, le polymère sec $(CH^2O)^n$, obtenu par exemple à l'aide de SO^4H^2, a la composition de CH^2O. Mes propres recherches (2) ont abouti à un résultat analogue. Quant à la polymérisation en

(1) *Bull. Soc. chim.* (3), t. **17**, p. 848.
(2) *Ibid.*, t. **29**, p. 87.

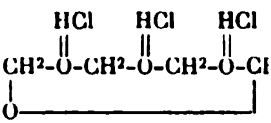
présence de l'eau, elle donne naissance à des hydrates solides (paraformaldéhydes) *solubles dans l'eau*, ce qui les différencie essentiellement de l'oxyde de méthylène sec, insoluble dans ce véhicule.

Par suite, la combinaison de CH^2O et HCl, se dédoublant par l'eau en HCl et en *un polymère soluble*, ce dernier est un paraformaldéhyde; quant à évaluer sa valeur moléculaire, cela n'est guère possible, encore moins peut-on tirer de là une formule de constitution.

Il y a d'ailleurs une autre raison pour rejeter la formule de M. Coops. Dans cette formule l'existence de (OH) est, en effet, douteuse. De tels composés devraient, semble-t-il, réagir aisément sur les chlorures négatifs; or il n'en est rien. Les chlorures d'acides, notamment le chlorure d'acétyle et le chlorure de benzoyle n'ont aucune action sur ce composé; le trichlorure de phosphore est aussi complètement inactif.

Aussi, à mon avis, est-il plus naturel d'admettre que l'hydrogène et le chlore sont retenus sur l'oxygène par deux affinités nouvelles, cet élément jouant ici le rôle d'élément tétravalent. A l'appui de cette façon de voir, il suffit de se reporter au beau mémoire de Friedel (1) sur la combinaison d'oxyde de méthyle et d'acide chlorhydrique. La ressemblance des faits observés est frappante et les conclusions doivent être analogues.

Les combinaisons que nous avons obtenues et notamment $4CH^2O, 3HCl$, peuvent être représentées ainsi :



Sous l'action de la chaleur, les proportions de CH^2O et HCl varient, et il se forme, en outre, de petites quantités de composés de la forme :

$$Cl\text{-}CH^2\text{-}O\text{-}CH^2\text{-}O \ldots CH^2Cl.$$

Quant à la combinaison $(CH^2O + HCl)$ que Lösekann prétend avoir obtenue, elle aurait la formule $CH^2\text{-}O\text{=}HCl$, et non celle de l'alcool chlorométhylique : $CH^2{<}^{OH}_{Cl}$ dont l'existence est rendue bien improbable par la présence d'un hydroxyle et d'un chlore sur le même carbone.

(Institut chimique de Nancy.)

(1) *Bull. Soc. chim.* (2), t. 24.

N° 151. — Colorants du triphénylméthane solides aux alcalis (1); par M. Ch. LAUTH.

Il est souvent utile, pour faciliter ou modifier certaines réactions chimiques, de remplacer l'hydrogène d'un groupe NH^2 dans les amines aromatiques, par divers substituants.

J'ai cherché à appliquer cette réaction générale à ces leucobases du triphénylméthane qui après hydroxylation, sulfonation et oxydation donnent naissance à des matières colorantes très riches, possédant la propriété précieuse d'être solides aux alcalis. En particulier, j'ai tenté ces substitutions dans les leucodérivés qu'on obtient par la réduction des produits de condensation de l'essence d'amandes amères métanitrée sur la diméthyl- ou la diéthylaniline; j'ai fait réagir sur ces leucobases une série d'agents de substitution et les produits ainsi obtenus ont été étudiés au point de vue de la nature des colorants qu'ils sont susceptibles de fournir.

Les résultats les plus intéressants ont été donnés par les dérivés provenant du chlorure d'acétyle ou de l'anhydride acétique et du chlorure de l'acide benzène-sulfonique $C^6H^5.SO^2.Cl$.

Le premier de ces corps a été préparé en chauffant à 100° 50 gr de leucobase avec 150 cc. d'anhydride acétique; après dissolution on ajoute quelques gouttes d'acide sulfurique à 66° B et on continue à chauffer pendant une journée; puis on dissout le produit dans HCl et on le précipite par l'ammoniaque. (La préparation réussit également avec l'acide acétique cristallisable.)

Le dérivé benzène-sulfamidé a été obtenu par l'action à chaud de 10 gr. de chlorure benzène-sulfonique sur 20 gr. de leucobase dissoute dans 150 cc. de benzène; après 6 heures de chauffage on distille C^6H^6, on dissout dans HCl et on précipite par l'ammoniaque.

Les produits ainsi obtenus sont traités par SO^4H^2 renfermant 10 0/0 de SO^3 (5. p. d'acide pour 1 de produit); la dissolution est abandonnée à la température ordinaire jusqu'à ce que l'ammoniaque n'y détermine plus de précipité.

Les dérivés disulfonés obtenus sont transformés en colorants par les procédés habituels, saturation de l'acide et oxydation au moyen de PbO^2.

On obtient ainsi des matières colorantes *bleues* analogues au « bleu patenté » et possédant les mêmes qualités de résistance

(1) Pli cacheté n° 168, déposé à la Société chimique le 1er juin 1902.

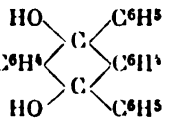
aux alcalis et de pureté de nuance. Avec l'amine non bloquée on obtient non des bleus, mais des verts.

Il est admis, en général, que le « bleu patenté » est un dérivé disulfoné dans lequel l'un des sulfoxyles se fixe en ortho par rapport au carbone central, c'est-à-dire en para par rapport à l'oxhydrile phénolique et c'est à cette position ortho qu'on attribue la solidité de ce colorant, grâce probablement à une anhydrisation interne entre l'OH du carbinol et le SO^3H voisin. Dans la préparation du bleu patenté, l'orientation de ce groupe SO^3H est déterminée par l'hydroxyle qui a remplacé dans la molécule l'NH^2 de l'amine (par diazotation et hydroxylation ultérieure) ; dans les expériences que je viens de relater le même rôle doit être attribué à l'NH^2 substitué ; l'acide sulfurique dans ces conditions forme un dérivé disulfoné dans lequel l'un des sulfoxyles est fixé en ortho par rapport au carbone central.

N° 152. — Synthèses dans la série anthracénique ; par MM. A. HALLER et A. GUYOT.

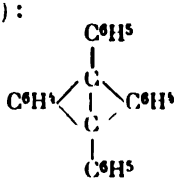
PREMIÈRE PARTIE. — *Le diphénylanthracène et ses dérivés.*

Nous avons décrit, dans une série de communications antérieures (1) un certain nombre de colorants qui présentent vis-à-vis du dihydrure d'anthracène γ-dihydroxylé-γ-diphénylé symétrique

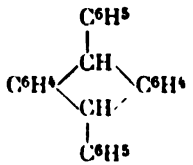


les mêmes rapports que les colorants du triphénylméthane vis-à-vis du triphénylcarbinol.

Toutefois, toutes les tentatives faites pour obtenir ce diol ou ses produits de réduction (le diphénylanthracène et le dihydrure correspondant) :



Diphénylanthracène.

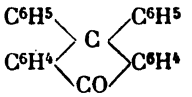


Dihydrure d'anthracène diphénylé symétrique.

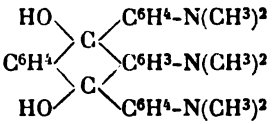
(1) HALLER et GUYOT, *Comptes rendus*, octobre 1903 ; *Revue générale des matières colorantes*, t. 7, p. 2 ; *Bull. Soc. ind. de Mulhouse*, 1902, p. 271. — GUYOT et STŒHLING, *Comptes rendus*, 1904.

avaient échoué et conduit, dans la plupart des cas, à la formation de produits dissymétriques.

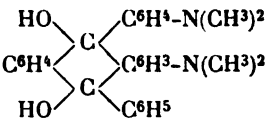
C'est ainsi que nous avons obtenu la diphénylanthrone (1) :



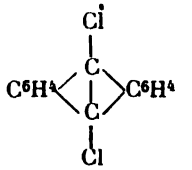
par condensation du tétrachlorure de phtalyle avec le benzène en présence de chlorure d'aluminium alors qu'on pouvait espérer obtenir le diol correspondant au diphénylanthracène, puisque la condensation de ce même chlorure avec la diméthylaniline nous avait donné un dérivé triamidé de ce diol, le vert phtalique (2) :



C'est également de la diphénylanthrone qui prend naissance dans la condensation du phényloxanthranol avec le benzène en milieu sulfurique (3), alors que dans les mêmes conditions le tétraméthyldiamidophényloxanthranol donne avec le benzène le dérivé tétraméthyldiamidé du diol cherché (4) :



Enfin, la condensation du benzène avec le chlorure d'anthracène :

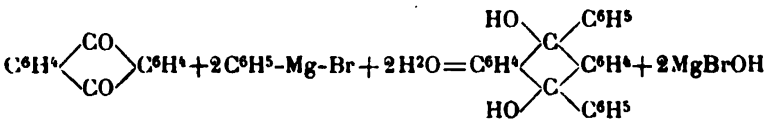


ne nous a donné que des résines d'où nous n'avons pu retirer aucun produit défini (5).

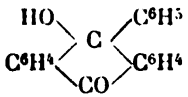
(1) HALLER et GUYOT, *Bull. Soc. chim.*, 1897, t. 17, p. 945.
(2) HALLER et GUYOT, *Revue générale des matières color.*, 1903, t. 7, p. 2.
(3) HALLER et GUYOT, *Bull. Soc. chim.*, 1897, t. 17, p. 945.
(4) HALLER et GUYOT, *Comptes rendus*, 19 octobre 1903.
(5) D'après Linebarger (*Am. chem. Journ.*, t. 13, p. 556) on obtiendrait

Nous avons alors pensé à appliquer à la préparation de ces composés les procédés de synthèses si élégants découverts par M. Grignard. Ce savant a montré que les combinaisons organo-magnésiennes de la forme R-Mg-Br réagissent sur les groupes carbonyle des cétones pour donner, après décomposition par l'eau des carbinols correspondants :

Il était donc tout indiqué de faire réagir le bromure de phénylmagnésium sur l'anthraquinone en vue d'obtenir le diol cherché :



On pouvait également prévoir que par une action ménagée du bromure de phénylmagnésium sur l'anthraquinone, un seul groupe carbonyle de cette molécule prendrait part à la réaction, et qu'on obtiendrait un véritable *quinol*(1), le phényloxanthranol :



L'expérience a entièrement confirmé ces prévisions.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Action du bromure de phénylmagnésium sur un excès d'anthraquinone : Phényloxanthranol. — On laisse tomber goutte à goutte d'un entonnoir à robinet une solution éthérée de bromure de phénylmagnésium dans de l'éther anhydre tenant en suspension un large excès d'anthraquinone (deux mol. de quinone pour une mol. de combinaison organomagnésienne). L'opération se fait dans un ballon spacieux muni d'un réfrigérant ascendant et chauffé au bain-marie. Lorsque l'addition est terminée, on maintient encore quelque temps l'éther en ébullition, puis on décompose avec pré-

dihydrure d'anthracène diphénylé symétrique par condensation du chlorure de benzylidène avec le triphénylméthane, mais le carbure ainsi obtenu ne possède pas les propriétés qui caractériseraient une semblable molécule.

(1) Bamberger, *B. ch. G.*, 1902, t. **35**, p. 1431.

caution le produit de la réaction par de l'acide chlorhydrique très étendu. Cette décomposition s'effectue, comme dans tous les cas analogues, avec un dégagement de chaleur considérable qui détermine une vive ébullition de l'éther. On sépare ensuite par essorage l'excès d'antraquinone qui est presqu'insoluble dans l'éther, puis on décante, sèche et concentre la solution éthérée. On obtient ainsi une abondante cristallisation de phényloxanthranol presque pur du premier jet et souillé seulement de petites quantités d'anthraquinone qu'il est facile d'éliminer par des cristallisations ultérieures. Le produit ainsi obtenu a été identifié au phényloxanthranol de Baeyer (2) par son point de fusion (trouvé 207° non corr., 208° d'après Baeyer), par la coloration rouge fuchsine très caractéristique qu'il donne avec l'acide sulfurique concentré, et enfin par l'analyse.

Analyse : 0gr,3027 de subst. ont donné 0gr,1319 d'H^2O et 0gr,927 de CO^2 — d'où en centièmes, trouvé : H, 4.84; C, 83.57 — calculé : H, 4.89; C, 83.11.

Ce nouveau mode de formation du phényloxanthranol est particulièrement intéressant car il permet d'obtenir des quantités considérables d'un composé dont la préparation était jusqu'alors fort longue et assez pénible.

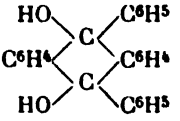
Action d'un excès de bromure de phénylmagnésium sur l'anthraquinone : Dihydrure d'anthracène-γ-dihydroxylé-γ-diphényl-symétrique. — Ce composé prend naissance dans les mêmes conditions que le précédent lorsqu'on met en œuvre un large excès de combinaison organomagnésienne (3 mol. de bromure de phénylmagnésium pour une mol. de quinone). Toutefois la réaction n'est jamais intégrale et le rendement en produit pur est fortement abaissé par suite des nombreuses cristallisations auxquelles on doit avoir recours pour éliminer les dernières traces d'anthraquinone. Il cristallise dans la plupart des véhicules en aiguilles blanches, parfois transparentes et très volumineuses; dans ce dernier cas elles renferment du dissolvant de cristallisation et s'effleurissent rapidement à l'air. Ses meilleurs dissolvants sont l'alcool méthylique et l'acide acétique bouillant. Le produit pur fond à 247° (non corr.).

Analyses : (I) 0gr,3282 de subst. ont donné 0,1654 d'H^2O et 1,0291 de CO^2; (II) 0gr,3032 de subst. ont donné 0,1513 d'H^2O et 0,9502 de CO^2; (III) 0gr,2341 de subst. ont donné 0,1206 d'H^2O et 0,7310 de CO^2 — d'où en centièmes, calculé pour la formule

(2) Bæyer, *Liebig's Ann.*, t. 202, p. 64.

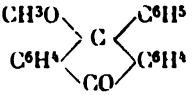
$C^{26}H^{20}O^2$: H, 5.49; C, 85.71 — trouvé : H, 5.60, 5.54 et 5.72; C, 85.52, 85.47 et 85.16.

Ces analyses correspondent bien à la formule du diol prévu de constitution suivante :



L'acide sulfurique concentré le dissout avec une coloration bleu indigo très intense et très caractéristique. On sait d'ailleurs que la faculté de donner des solutions sulfuriques fortement colorées est une propriété commune à tous les phénylcarbinols, c'est ainsi que le triphénylcarbinol et le naphtyldiphénylcarbinol se dissolvent respectivement en orangé et en vert (1) dans l'acide sulfurique concentré; il est intéressant de rapprocher la coloration bleu indigo obtenue avec le diol précédent de la coloration rouge fuchsine que donne, dans les mêmes conditions, le phényloxanthranol (2).

Le dihydrure d'anthracène dihydroxylé diphénylé symétrique prend encore naissance lorsqu'on remplace dans la préparation précédente l'anthraquinone par le phényloxanthranol, résultat qui était du reste facile à prévoir puisque nous venons de montrer que la formation de phényloxanthranol, ou plus exactement de sa combinaison organomagnésienne, précède la formation du diol dans l'action du bromure de phénylmagnésium sur l'anthraquinone. Mais ici encore, le rendement est assez faible et n'atteint pas 50 0/0 du rendement théorique. Nous attribuons ce mauvais rendement à l'influence perturbatrice exercée par l'OH carbinolique du phényloxanthranol, cet hydroxyle réagissant lui-même sur le bromure de phénylmagnésium. En effet, lorsqu'on remplace dans cette préparation le phényloxanthranol par son éther méthylique (3)



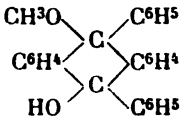
on obtient avec un rendement presque théorique l'éther monomé-

(1) Acrée, *D. ch. G.*, 1904, t. 37, p. 627.

(2) C'est par erreur que dans une récente communication à l'Académie des sciences (février 1904), nous avons attribué aux solutions de ce diol une forte fluorescence bleue violacée. Le produit pur n'est pas fluorescent, mais il le devient rapidement par réduction au contact d'un grand nombre de substances organiques.

(3) Haller et Guyot, *Bull. Soc. chim.*, 1897, t. 17, p. 877.

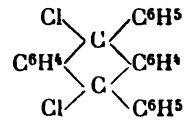
thylique du dihydrure d'anthracène-γ-dihydroxylé-γ-diphényl symétrique :



beaux cristaux incolores fondant vers 274° (non corr.) également solubles en bleu indigo dans l'acide sulfurique concentré, et possédant la plupart des réactions du diol lui-même.

Analyse : 0gr,3436 de subst. ont donné 0,1873 d'H^2O et 1,0736 de CO^2 — d'où centièmes, trouvé : H, 6.05; C, 85.69 — calculé pour la formule $C^{27}H^{22}O^2$: H, 5.82; C, 85.72.

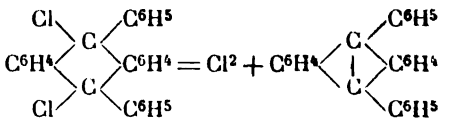
L'*éther dichlorhydrique*



se précipite en feuillets nacrés fondant vers 178° en se décomposant lorsqu'on traite par l'acide chlorhydrique une solution du diol dans l'acide acétique cristallisable et bouillant. On peut remplacer dans cette préparation le diol par son éther monométhylique, mais le rendement est moins satisfaisant. Il se dissout également en bleu dans l'acide sulfurique concentré avec dégagement d'HCl.

Analyses. — (I) 0gr,3629 de subst. ont donné 0,1588 d'H^2O et 1,0367 de CO^2; (II) 0gr,3009 de subst. ont donné 0,1261 d'H^2O et 0,8590 de CO^2; (III) 1gr,1718 de subst. ont donné 0,7850 d'AgCl; (IV) 1gr,3960 de subst. ont donné 0,9296 d'AgCl — d'où en centièmes, calculé pour la formule $C^{26}H^{18}Cl^2$: H, 4.48; C, 77.81; Cl, 17.71 — trouvé : H, 4.86 et 4.65; C, 77.9 et 77.85; Cl, 16.57 et 16.47.

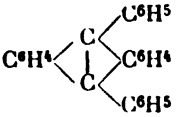
On peut remarquer que la teneur en chlore trouvée à l'analyse est inférieure environ de 1 0/0 à la teneur théorique. Ce résultat pouvait être prévu car cet éther possède une tendance très prononcée à se transformer en diphénylanthracène par perte de deux atomes de chlore :



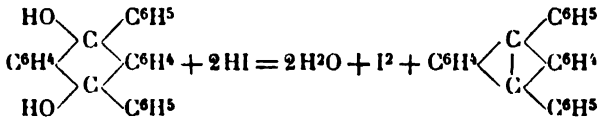
C'est donc un agent oxydant et chlorurant énergique, qui réagit

vivement sur la plupart des amines et des phénols, qui oxyde et transforme la diméthylaniline en colorants violets. Nous avons pu isoler dans presque toutes ces réactions du

Diphénylanthracène :



— Ce carbure s'obtient beaucoup plus facilement, et très pur du premier jet, lorsqu'on traite une solution acétique et bouillante du diol par du zinc en poudre ou par de l'iodure de potassium. Dans ce dernier cas, il y a mise en liberté d'iode :



Il prend encore naissance par réduction de l'éther monométhylique du diol, par simple fusion de l'éther dichlorhydrique décrit plus haut, par oxydation à l'air du dihydrure correspondant. Enfin nous avons également observé sa formation en quantité considérable par ébullition prolongée d'une solution du diol dans le nitrobenzène commercial.

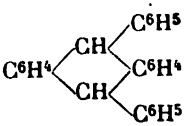
Le produit pur cristallise dans le sulfure de carbone en volumineux cristaux d'un jaune ambré ressemblant aux octaèdres du soufre; il fond à 240° (non corr.), se sublime sans décomposition vers 270°. Il ne donne plus de coloration avec l'acide sulfurique, mais se sulfone facilement. Il est très peu soluble dans l'acide acétique glacial, mais il se dissout dans le benzène et ses homologues. Toutes ses solutions (à l'exception des solutions dans CS^2) ainsi que les solutions aqueuses de ses dérivés sulfonés possèdent une fluorescence bleu violacée de toute beauté. On sait que l'anthracène et le phénylanthracène manifestent également en solution une fluorescence bleue violacée. Il régénère le diol primitif lorsqu'on le traite par le bichromate de potasse en solution acétique.

Analyses : (I) $0^{gr},3132$ de subst. ont donné 0,1730 d'H^2O et $1^{gr},1860$ de CO^2; (II) $0^{gr},4472$ de subst. ont donné 0,2262 d'H^2O et $1^{gr},5514$ de CO^2 — d'où en centièmes, calculé pour la formule $C^{26}H^{18}$: H, 5.46; C, 94.54 — trouvé : H, 5.60 et 5.62; C, 94.25 et 94.61.

Déterminations ébullioscopiques.

	I.	II.
Benzène	19,060	19,060
Subst.	0,7561	1,2091
Élév. de P. E	0°32	0°52
M trouvé	331	321
M calculé	330	330

Dihydrure d'anthracène diphénylé symétrique



— Ce composé résulte de l'action prolongée de l'amalgame de sodium sur le carbure précédent mis en suspension dans l'alcool. L'opération est terminée lorsque la fluorescence de la liqueur a disparu. Il est assez soluble dans le toluène bouillant d'où l'alcool le précipite en fines aiguilles blanches. Il n'est pas fluorescent lorsqu'il est fraîchement préparé, mais ses solutions ne tardent pas à présenter une superbe fluorescence bleue violacée, qui doit être attribuée à une oxydation de l'hydrure en diphénylanthracène. Ce dernier carbure semble donc être le terme stable vers lequel tendent tous les composés que nous venons d'étudier.

Analyses : (I) 0gr,2675 de subst. ont donné 0,1433 d'H^2O et 0,9195 de CO^2; (II) 0gr,2550 de subst. ont donné 0,1339 d'H^2O et 0,8771 de CO^2 — d'où en centièmes, calculé pour la formule $C^{26}H^{20}$: H, 6.02; C, 93.97 — trouvé : H, 5.95 et 5.82; C, 93.75 et 93.81.

Comme la plupart des hydrures, le produit est assez peu stable à haute température et s'altère lorsqu'on veut en prendre le point de fusion. Nous n'avons donc pu prendre le point de fusion avec toute la certitude voulue. En opérant sur un échantillon de dihydrure fraîchement préparé, bien cristallisé et séché dans le vide à l'abri de la lumière, nous avons trouvé que le point de fusion était situé vers 218°.

Notre produit ne semble donc pas être identique au dihydrure de diphénylanthracène symétrique fondant à 164°2, obtenu par M. Linebarger (1) dans l'action du chlorure de benzylidène sur le triphénylméthane en présence de chlorure d'aluminium.

(1) Linebarger, *Am. chem. Journ.*, t. 13, p. 556.

N° 153. — Sur les glycérophosphates de quininine ; par M. P. CARRÉ.

L'acide glycérophosphorique peut fournir deux sels de quinine, un sel basique et un sel neutre.

1° *Sel basique.* — Le glycérophosphate basique de quinine, déjà utilisé par la thérapeutique, a été étudié par différents auteurs.

Il fut signalé la première fois par MM. Adrian et Trillat (1) qui l'obtinrent à l'état amorphe en traitant le glycérophosphate acide de calcium par la quinine; ils lui attribuèrent la composition :

$$PO\begin{cases} O\text{-}CH^2\text{-}CHOH\text{-}CH^2OH \\ OHC^{20}H^{24}N^2O^2 \\ OHC^{20}H^{24}N^2O^2 \end{cases}.$$

E. Merck (2) décrit ce sel comme formé de fines aiguilles, et ne dit pas s'il cristallise anhydre ou hydraté.

M. Prunier (3), pour obtenir ce composé s'est adressé à la combinaison directe de la quinine et de l'acide glycérophosphorique ; il a ainsi préparé un sel hydraté, avec 5 molécules d'eau. J'ai cependant repris cette préparation, car M. Prunier prépare l'acide glycérophosphorique en décomposant le glycérophosphate de calcium par l'acide oxalique, et j'ai reconnu que ce procédé ne permet pas d'isoler l'acide glycérophosphorique pur; mais conduit à un acide qui renferme une forte proportion de glycérophosphate acide de calcium.

Enfin M. Fallières (4), croyant à une analogie entre les sulfates et les glycérophosphates de quinine dit ceci :

« La théorie prévoit et l'expérience confirme l'existence de deux glycéro-phosphates analogues aux deux sulfates connus. »

Cependant il ne décrit qu'un seul de ces glycérophosphates, le sel basique, auquel il attribue 7 molécules d'eau de cristallisation, c'est-à-dire autant qu'en possède le sulfate de quinine. Il a préparé ce glycérophosphate de quinine en combinant directement la quinine avec l'acide glycérophosphorique, sans indiquer la provenance de ce dernier.

L'emploi de l'acide glycérophosphorique pur, préparé ainsi que

(1) *Journ. de Ph. et de Ch.*, 6e série, t. 8, p. 158.
(2) *Annales*, 1897.
(3) *Journ. de Ph. et de Ch.*, 6e série, t. 12, p. 272.
(4) Mémoire sur les propriétés chimiques et thérapeutiques du glycérophosphate de quinine.

je l'ai indiqué (1), m'a permis d'obtenir le glycérophosphate basique de quinine à l'état de pureté, soit anhydre, soit hydraté. Il suffit de mélanger les solutions alcooliques d'acide glycérophosphorique et de quinine, dans la proportion de 1 molécule d'acide pour 2 molécules de quinine. Suivant que l'on opère en solution dans l'alcool absolu, ou dans l'alcool à 80°, on obtient le sel anhydre ou le sel hydraté (lorsqu'on se sert d'alcool absolu il faut avoir soin de verser l'acide lui-même dans la solution alcoolique de quinine, car l'acide glycérophosphorique est éthérifié par l'alcool absolu). On purifie le sel formé en le précipitant de sa solution alcoolique par l'éther, et ensuite on le fait cristalliser dans l'alcool. Séché à la température ordinaire le sel hydraté répond à la composition :

$$PO\begin{cases} O\text{-}CH^2\text{-}CHOH\text{-}CH^2OH \\ O\text{-}C^{20}H^{24}N^2O^2 \\ O\text{-}C^{20}H^{24}N^2O^2 \end{cases} + 4H^2O.$$

Il perd très facilement ces 4 molécules d'eau à 100°, un dosage d'eau effectué par dessiccation à 100° dans le vide m'a donné: subst. 1gr,254; perte de poids, 0gr,1005 — soit 0/0, trouvé : 8.01 — calculé pour $4H^2O$, 8.07.

L'analyse du sel desséché à 100° m'a fourni les résultats suivants : (I) subst., 0gr,357; CO^2, 0gr,821; H^2O, 0gr,2285 — II subst., 0gr,658; $P^2O^7Mg^2$, 0gr,089 — (III) subst., 0gr,535; Azote 31cc,6 à 18° (762mm,8) — soit en centièmes, trouvé : C, 62.7; H, 7.1; P, 3.78; N, 6.84 — calculé : C, 62.92; H, 6.95; P. 3.78; N. 6.81.

Le glycérophosphate basique de quinine se présente sous forme de fines aiguilles, fusibles à 148°,5 lorsqu'elles sont anhydres, hydratées elles commencent à fondre à 147°.

Ce sel est soluble dans l'alcool et insoluble dans l'éther ; anhydre il est soluble dans l'acétone; hydraté il devient insoluble.

Il est peu soluble dans l'eau (à 15°, 100 parties d'eau dissolvent 0gr,116 de glycérophosphate basique de quinine).

2° *Sel neutre.* — Le glycérophosphate neutre de quinine se prépare, de façon analogue au précédent, en saturant une molécule d'acide glycérophosphorique par une molécule de quinine. Il peut aussi s'obtenir anhydre ou hydraté. Hydraté il répond à la composition suivante :

$$PO\begin{cases} O\text{-}CH^2\text{-}CHOH\text{-}CH^2OH \\ OH \\ OH \end{cases} \Big\} C^{20}H^{24}N^2O^2 + 2H^2O.$$

(1) P. Carré, *Comptes rendus*, 1904, p. 47.

Il perd très facilement ses 2 molécules d'eau à 100°. Un dosage d'eau m'a fourni : $1^{gr},4155$; perte de poids à 100°, $0^{gr},096$ — soit 0/0, trouvé : 6.78 — calculé pour $2H^2O$, 6.76.

L'analyse du sel ainsi déshydraté m'a donné les résultats suivants : (I) subst., $0^{gr},425$; CO^2, $0^{gr},8715$; H^2O, $0^{gr},266$ — subst. $0^{gr},916$; $P^2O^7Mg^2$: $0^{gr},203$ (II) subst. $0^{gr},39$; Azote, $19^{cc},5$ à 23° ($766^{mm},8$) — soit en centièmes, trouvé : C, 55.9 ; H, 6.95 ; P. 6.18 ; N, 5.66 — calculé : C, 55.64 ; H, 6.65 ; P, 6.25 ; N, 5.64.

Le glycérophosphate neutre de quinine se présente également en fines aiguilles blanches fusibles à 151-152°. Il est plus soluble dans l'alcool et dans l'eau que le sel basique (100 parties d'eau dissolvent à 15° $0^{gr},2465$ de glycérophosphate). Il est insoluble dans l'éther. Le sel anhydre est soluble dans l'acétone, tandis que le sel hydraté y est insoluble. Cette propriété permet d'obtenir le sel hydraté très bien cristallisé, sans évaporer la solution alcoolique ; il suffit d'ajouter à cette dernière son volume d'acétone qui précipite très lentement le glycérophosphate de quinine sous forme de belles aiguilles.

N° 154. — Sur les glycérophosphates acides ; par M. P. CARRÉ.

L'acide glycérophosphorique peut donner deux séries de sels, des sels acides et des sels neutres. Les sels neutres ont déjà fait l'objet de nombreuses études ; il n'en est pas de même des sels acides sur lesquels on trouve beaucoup moins d'indications.

MM. Adrian et Trillat (1) ont, les premiers, préparé un glycérophosphate acide de baryum, de la façon suivante :

La solution aqueuse du sel neutre est additionnée, à froid, d'acide sulfurique jusqu'à acidité très faible à l'hélianthine ; on ajoute à la liqueur de l'alumine fraîchement précipitée afin de rassembler le sulfate de baryte, et permettre sa filtration ou la décantation ; la solution claire est précipitée par un grand excès d'alcool. Le produit obtenu séché à 120-125° se présente sous la forme d'une masse blanche, très hygrométrique dont l'analyse indiquait la présence d'une faible quantité de sel neutre. Ce produit serait soluble dans 40 0/0 de son poids d'eau, et précipiterait légèrement par ébullition de sa solution (ce que les auteurs ont attribué à une faible différence de solubilité à froid et à l'ébullition).

Ce procédé de préparation m'a paru défectueux, parce que l'alu-

(1) *Journ. de Ph. et de Ch.*, 6e série, t. 7, p. 528.

mine précipitée se dissout en petite quantité dans une solution de glycérophosphate acide de baryum, et cela surtout lorsqu'on chauffe légèrement ainsi que l'ont fait les auteurs cités.

J'ai pensé qu'en saturant exactement l'acide glycérophosphorique par la baryte, en présence d'hélianthine (j'ai d'ailleurs vérifié que 1 mol. d'acide glycérophosphorique exige très exactement 1/2 mol. de baryte pour cette saturation), il serait facile d'obtenir le sel acide à l'état de pureté. Il n'en a rien été.

Lorsqu'on précipite par l'alcool la solution qui doit renfermer le glycérophosphate acide de baryum pur, on obtient des produits qui sont formés par un mélange de sel acide et de sel neutre, ainsi que le montre le dosage du baryum. La proportion de sel neutre est d'autant plus grande que la quantité d'alcool employé à la précipitation est plus faible. Dans tous les cas, même lorsqu'on ajoute un grand excès d'alcool, le rendement est très mauvais et atteint au maximum 25 à 30 0/0.

Voici d'ailleurs les analyses de deux de ces produits, précipités le premier par une quantité d'alcool assez faible (2 fois le volume d'une solution à 10 0/0), le second par addition d'alcool jusqu'à cessation de précipité ; ce dernier a été séché à 100°.

Analyse. — (I) Subst., 0^{gr},397 ; SO^4Ba, 0^{gr},2635. — (II) Subst., 0^{gr},407 ; SO^4Ba, 0^{gr},235 — soit en centièmes, trouvé : Ba, 39,02 et 33,95 — calculé pour le sel acide : Ba, 28,6 ; et pour le sel neutre : Ba, 44,48.

D'autres essais effectués en présence d'un excès d'acide glycérophosphorique n'ont pas été meilleurs, et m'ont toujours fourni par précipitation à l'alcool un mélange de sel acide et de sel neutre.

J'ai également répété la préparation de MM. Adrian et Trillat. J'ai séparé le sulfate de baryte par une filtration au moyen de la bougie filtrante en porcelaine degourdie de M. Kitasato et ai précipité la solution par l'alcool en excès. Le précipité, séché à 100°, était encore formé par un mélange de sel acide et de sel neutre, mais renfermait cependant moins de sel neutre que les précédents ainsi que le montre le dosage du baryum : Subst., 0^{gr},4605 ; SO^4Ba, 0^{gr},235 ; soit 0/0 : Ba, 30,2. Il est curieux de remarquer que le produit préparé de cette façon est plus riche en sel acide que celui obtenu en saturant l'acide glycérophosphorique, et précipité lui aussi par un excès d'alcool.

D'autre part, lorsqu'on évapore à froid dans le vide la solution de glycérophosphate acide obtenue en saturant l'acide glycérophosphorique par la baryte en présence d'hélianthine, on obtient un résidu

vitreux et cassant, dont le poids représente la somme des réactifs employés avec un très léger excès (1) (sans doute de l'eau combinée au sel formé). Si on lave ce produit à l'alcool, on obtient comme résidu un mélange de sel acide et de sel neutre, tandis que l'alcool a enlevé de l'acide glycérophosphorique.

Tout ceci nous montre que, en solution aqueuse, le glycérophosphate acide de baryum se décompose en glycérophosphate neutre et acide glycérophosphorique, présentant en cela une réaction analogue au phosphate monobarytique qui dans les mêmes conditions fournit du phosphate bibarytique et l'acide phosphorique.

La dernière expérience nous montre en outre que le glycérophosphate acide de baryum est soluble dans l'eau en toute proportion et non dans 40 0/0 de son poids d'eau ainsi que l'ont indiqué MM. Adrian et Trillat.

Si nous portons à l'ébullition la solution de ce sel acide (à une concentration suffisante) nous constatons la formation d'un léger précipité. Ce précipité est constitué par du glycérophosphate neutre de baryum; la solution filtrée renferme de l'acide glycérophosphorique et aussi de l'acide phosphorique. Cette précipitation n'est donc pas due à une différence de solubilité à froid et à chaud, mais à la facile décomposition du glycérophosphate acide de baryum, en glycérophosphate neutre et en acide glycérophosphorique.

En résumé, il est donc impossible d'isoler le glycérophosphate acide de baryum pur, de sa solution aqueuse, parce que ce sel est très facilement décomposé par l'eau en sel neutre et acide glycérophosphorique libre.

Les glycérophosphates acides de calcium du commerce renferment également du glycérophosphate neutre de chaux.

N° 155. — Sur l'influence activante de l'albumine dans l'oxydation par le manganèse; par M. A. TRILLAT.

Le manganèse, envisagé comme porteur d'oxygène dans les conditions que j'ai indiquées dans une note précédente (2), n'a qu'une action limitée, en l'absence d'un alcalin.

Si l'on compare cette association du manganèse et d'un alcalin avec la composition de la laccase telle qu'elle a été donnée par

(1) 3gr,7 d'acide et 1gr,75 de baryte ont laissé à l'évaporation : 5gr,85.
(2) *Bull.*, 1904, t. 31, p. 190.

M. G. Bertrand (1), on voit qu'elle en diffère essentiellement par l'absence d'une matière albuminoïde. D'autre part, le rôle et l'importance de la matière albuminoïde combinée au manganèse ont été prévus par ce chimiste quand il a exprimé l'opinion que la matière protéique devait maintenir le métal sous la forme la plus propice à son rôle d'oxydant, et quand il a démontré que l'activité du manganèse augmentait en même temps que diminuait l'affinité moléculaire de l'acide qui lui était combiné.

En m'inspirant des résultats acquis précédemment et de ces théories, je me suis demandé quelle serait l'influence de l'addition d'une matière albuminoïde dans la marche d'une oxydation en présence du manganèse et d'un alcali.

En deuxième lieu, la constatation de cette influence devait tout naturellement m'amener à en étudier les causes et à chercher à associer le manganèse à la matière albuminoïde. C'est à ce double point de vue que j'examinerai ce sujet.

Je vais d'abord montrer que la simple présence d'une substance albuminoïde, comme l'albumine du blanc d'œuf par exemple, exerce une influence accélératrice sur l'oxydation, j'indiquerai ensuite les propriétés de solutions organiques à base de manganèse obtenues par la combinaison de l'albumine d'un sel de manganèse et d'un alcali.

Influence de la présence d'une matière albuminoïde au cours d'une oxydation.

Pour me rendre compte de cette action, j'ai utilisé le même mode opératoire que celui que j'ai décrit dans ma précédente note : j'ai évalué comparativement les volumes d'oxygène absorbés dans un temps donné par une solution étendue d'acide gallique en présence ou en l'absence de la matière albuminoïde choisie. L'introduction de ce nouveau facteur rend l'expérience plus compliquée; il faut en effet tenir compte du degré de neutralité de la substance, qui, séparément, pourrait, à la faveur d'une faible alcalinité, oxyder plus ou moins la solution d'acide gallique et créer ainsi des causes d'erreur.

J'ai étudié d'abord l'albumine du blanc d'œuf en procédant de la façon suivante : la solution d'acide gallique était additionnée de l'albumine préalablement étendue d'eau distillée et filtrée; on ajoutait ensuite le sel de manganèse dissous, puis, en dernier lieu

(1) *Annales agronomiques*, 1897, t. 22.

l'alcali. Les ballons à oxydation étaient agités pendant le même temps et abandonnés dans un local à température constante : chaque série d'expériences comportait 6 témoins et 6 essais. Voici les résultats moyens de plusieurs expériences, toutes corrections faites.

Volumes d'oxygène exprimés en dixièmes de centimètre cube, absorbés par une solution d'acide gallique en des temps donnés.

Doses employées.	Acide gallique 50 cc. au 1/1000e.	
	Albumine fraîche du blanc d'œuf.....	0gr100
	Chlorure de manganèse.....	0,02
	Soude.....	0,02

Résultats.

	Essais avec albumine.	Essais sans albumine.
Oxygène absorbé après 1 heure.....	35	10
— 2 —	48	19
— 3 —	54	28

Ces résultats sont corrigés de l'absorption de l'albumine et de l'acide gallique employés séparément.

L'action excitante de l'albumine est encore plus évidente si l'on suit l'absorption de l'oxygène dès le début de l'opération. On peut avoir aussi des différences très sensibles comme le prouvent les résultats suivants :

	Essais avec albumine.	Essais sans albumine (1).
Oxygène absorbé après 5 minutes.....	10	0
— 15 —	32	4

Les doses croissantes d'albumine ne favorisent plus l'oxydation à partir d'une certaine limite. C'est ainsi que dans une même série d'essais, dans lesquels on a fait varier le poids de l'albumine de 1/100 à 1/10000, le maximum d'activité correspondait à la dose d'environ 1/1000.

La gélatine commerciale purifiée a donné des résultats tout à fait semblables à ceux qui ont été fournis par l'albumine. La gélatine employée présentait une légère réaction acide : c'est encore une

(1) Étant donné la nature de ces essais, je crois bon de faire observer qu'on ne peut songer à établir des comparaisons entre les témoins des diverses séries des expériences qui se suivent : les plus petites variations de température, le changement de matières premières, etc., suffisent pour que les volumes d'oxygène absorbés dans un même temps soient différents. C'est donc toujours dans la même série d'essais et en même temps que les comparaisons ont été faites.

preuve de l'influence particulière de ce colloïde, puisque cette acidité, d'après les résultats qui ont été indiqués dans ma première note, a eu pour effet, en neutralisant une portion de l'alcali libre de diminuer l'intensité de l'oxydation. D'autres substances, comme le sérum du sang, se sont encore comportées de la même manière. L'influence de la présence d'une matière albuminoïde ou d'un colloïde semble donc démontrée expérimentalement.

Je vais tâcher d'en donner l'explication.

Action de l'albumine. — On peut en effet se demander à quelle cause on peut rattacher l'action manifestement favorable de l'albumine dans le cours des oxydations précédentes. J'ai fait une étude de cette question et les résultats acquis prouvent que cette influence, comme l'avait prévu M. G. Bertrand, doit être en grande partie attribuée à l'état spécial sous lequel se trouve le manganèse lorsqu'on l'associe à l'albumine que j'ai choisie comme exemple.

L'albumine, la gélatine, la gomme arabique, et d'autres colloïdes ont, en effet, la propriété d'empêcher le bioxyde de manganèse de se précipiter en présence d'un alcalin et de l'air, contrairement à ce qui se passe en l'absence de la substance colloïde choisie.

Expérience. — Voici une expérience démontrant l'action de l'albumine : On fait une solution aqueuse de 100 cc. de blanc d'œuf frais (10 parties de blanc d'œuf dans 90 parties d'eau distillée). On filtre la solution albumineuse et on la divise en deux parties. La première partie reçoit une certaine quantité de soude ou de potasse normale (3 à 4 cc. suffisent). Après mélange, on introduit ensuite dans le liquide 1 cc. d'une solution de chlorure de manganèse au 1/100. On agite le liquide à l'air. Il se forme instantanément un précipité qui se dépose après quelques minutes et qui est formé d'hydrate d'oxyde de manganèse plus ou moins suroxydé.

La deuxième portion du liquide reçoit d'abord la même quantité de chlorure de manganèse et, après agitation, on introduit en dernier lieu la solution alcaline. Contrairement à ce qui se passe dans le premier essai, il ne se forme aucun précipité, le liquide reste transparent, sans aucun trouble ni dépôt, malgré la formation de bioxyde de manganèse, constaté par des réactifs appropriés. Cette expérience si simple démontre donc :

1° Que la formation d'un précipité d'un oxyde de manganèse en présence d'un alcali et de l'air a été instantanée;

2° Que la présence de l'albumine a empêché ce précipité de se déposer et qu'il est resté, à l'état colloïdal, probablement combiné à la matière organique;

3° Que la suroxydation ultérieure du manganèse dans ces conditions ne fournit pas de précipité et que le bioxyde formé est à l'état colloïdal;

4° Que, pour la réussite de l'expérience, il faut opérer selon un certain ordre.

Or, on sait que l'activité chimique de certaines substances diminue à mesure qu'elles se rapprochent de leur point de coagulation; c'est donc à un phénomène semblable qu'il faut attribuer, au moins en partie, l'action favorisante de l'albumine, qui, en empêchant la précipitation du manganèse de se faire, maintient celui-ci dans un état colloïdal éminemment propice à l'oxydation.

N° 156. — Propriétés de solutions colloïdales organo-métalliques à base de manganèse; par M. A. TRILLAT.

L'association du manganèse, de l'albumine et d'un alcali d'après les résultats précédents, a présenté les conditions les plus favorables pour l'oxydation. En me basant sur les observations décrites, j'ai préparé des solutions organo-métalliques à base de manganèse, obtenues en présence d'un alcali et d'une substance albuminoïde ou de certains colloïdes. De semblables solutions présentent des propriétés intéressantes qui permettent d'établir des rapprochements avec quelques-unes des propriétés des solutions oxydasiques naturelles.

Pour obtenir ces solutions on suit une marche analogue à celle qui a été indiquée dans l'expérience de la note précédente. Pour le cas de l'albumine, par exemple, on fait une solution à 3 0/0 d'albumine de blanc d'œuf très frais avec de l'eau distillée préalablement bouillie pour en chasser l'oxygène dissous. On filtre et on ajoute une dissolution de $0^{gr},02$ 0/0 de chlorure de manganèse dissous; après le mélange on fait couler au sein du liquide $0^{gr},1$ 0/0 d'une solution normale de soude ou de potasse. Il se forme un précipité blanc qui se dissout immédiatement. Le liquide est réparti ensuite en ampoules. On peut faire varier les proportions que j'indique dans une limite assez large, en observant toutefois, dans le cas du manganèse, que l'addition de l'alcali doit se faire en dernier lieu, pour éviter la précipitation.

Propriétés. — Agitée à l'air, la solution organique de l'oxyde de manganèse dans l'albumine s'oxyde et brunit rapidement de plus en plus en commençant par les couches superficielles; il ne se forme pas de précipité, le liquide filtre à travers la bougie laissant un faible résidu. Dans des conditions analogues, mais en

l'absence de l'albumine, on sait que la précipitation a lieu instantanément. A l'abri de l'air, en utilisant un dispositif semblable à celui qui a été employé par M. G. Bertrand (1) pour la recherche des oxydases, la solution colloïdale du manganèse ne donne pas, ou très faiblement, la réaction bleue avec la teinture de gayac. La coloration se produit, au contraire, avec une grande intensité dès que l'on permet l'accès de l'air.

Oxydation de l'hydroquinone et de l'acide gallique. — Agité avec une solution d'hydroquinone, on peut constater, après quelques instants, le dégagement d'odeur de la quinone; dans mes essais toutefois je n'ai pas obtenu de cristaux de quinhydrone. Par contre, la réaction de l'acide purpurogallique indiquée par M. G. Bertrand dans ses recherches sur la laccase est facile à reproduire. Dans un flacon de 1 litre, on met 300 cc. d'une solution d'acide pyrogallique à 1 0/0 et on l'additionne de 5 cc. de la solution colloïdale de manganèse, renfermant par conséquent moins de 1 milligr. de manganèse. On y fait passer un courant d'air. Après 1 heure, on peut constater la formation de cristaux d'acide purpurogallique.

J'ai pu, en quelques heures, en recueillir plusieurs décigrammes. Dans des conditions rigoureusement identiques, mais en présence de l'alcali seul, en même quantité, les solutions d'acide pyrogallique ont fourni aussi de l'acide purpurogallique, mais en quantité bien moindre pour le même temps. En voici un exemple :

Acide purpurogallique non purifié obtenu après 5 heures (solution albumineuse)	0gr,71
Acide purpurogallique en présence d'un alcali seul	0,102

Les liquides filtrés, soumis à un nouveau courant d'air fournissent de nouvelles quantités d'acide purpurogallique dont les poids vont en diminuant.

Quoi qu'il en soit, la formation de ce corps, en quantité supérieure à celle qui peut résulter de la mise en œuvre de l'oxygène contenu dans le sel de manganèse, témoigne que, pendant l'oxydation, l'oxyde de manganèse albumineux a pris l'oxygène à l'air pour le fixer sur le corps oxydable, c'est-à-dire a joué le rôle d'oxydase, l'état colloïdal du manganèse favorisant cette action.

Formation du bioxyde de manganèse. — La formation du bioxyde de manganèse dans la solution colloïdale et sa disparition sont

(1) *Comptes rendus*, 2 mars 1903 (Note de M. Gessard).

intéressantes à constater : on peut suivre la marche du phénomène au moyen de la réaction bleue très sensible donnée par le dérivé tétraméthylé du diphénylméthane, réaction sur laquelle j'ai déjà fixé l'attention comme caractérisant la présence de certains bioxydes (1).

Pour utiliser cette réaction, on dissout à chaud 1 gr. de base tétraméthylée dans 10 cc. d'acide acétique et on étend à 100 cc. avec de l'eau distillée. On a une solution qui, à l'état frais, reste incolore et ne doit pas se colorer à l'ébullition.

La présence d'une trace de bioxyde de manganèse fournit avec ce réactif une coloration bleue intense qui s'atténue ou disparaît à froid et reparaît à chaud.

L'addition de quelques gouttes du liquide colloïdal préparé à l'abri de l'air ne donne avec le réactif qu'une légère coloration, parfois à peine visible; il ne s'est donc pas encore formé de bioxyde de manganèse dans la solution. Dès qu'on agite le liquide à l'air, on le voit peu à peu noircir : on constate de suite la formation du bioxyde de manganèse dont la proportion augmente de plus en plus sans qu'il y ait précipitation. En faisant passer un courant d'air dans le liquide, on arrive même à transformer la presque totalité de manganèse en bioxyde, sans que celui-ci se dépose. La solution filtre à travers la bougie en laissant un léger résidu.

Cette solution de bioxyde de manganèse se réduit rapidement en présence de corps oxydables tels que les solutions de tannin, d'acide gallique, d'acide pyrogallique et d'hydroquinone. Si on additionne une solution d'acide gallique au 1/100 d'un peu de liquide suroxydé, on peut suivre par la réaction bleue de l'hydrol la réduction du bioxyde dont il ne reste plus trace après quelques minutes d'action : ce n'est que lorsque la substance est oxydée que le bioxyde de manganèse se forme de nouveau. Ces résultats démontrent que dans l'oxydation des substances organiques par le manganèse, celui-ci cédant immédiatement au fur et à mesure l'oxygène fixé, n'existerait pas à l'état de bioxyde. Cette observation confirme encore la théorie qui a été donnée du mécanisme de l'oxydation par le manganèse agissant comme porteur d'oxygène.

L'oxydation des solutions de substances à fonctions phénoliques se fait avec dégagement d'acide carbonique; on le constate en imbibant une éponge d'un mélange de la solution colloïdale avec une solution de tannin et en l'introduisant sous une éprouvette

(1) *Comptes rendus*, 1903.

placée sur du mercure et contenant de l'air. Il y a d'abord l'absorption de l'oxygène de l'air, puis il se produit une dépression; à ce moment on peut facilement déceler la présence de l'acide carbonique sous la cloche. La même expérience peut être faite en oxydant une solution d'acide gallique placée dans un ballon muni d'un tube coudé qui plonge dans un récipient de mercure. Ces dernières expériences sont à rapprocher de celles qui ont été signalées par M. Lindet sur le jus de pommes (1).

On peut dans certains cas isoler la partie active de la dissolution colloïdale. La solution obtenue avec de la gélatine donne par addition d'alcool un coagulum qui lavé et convenablement desséché peut se redissoudre et présenter les mêmes réactions que la solution primitive. Ce coagulum entraîne la presque totalité du manganèse (trouvé à l'analyse 93 0/0 du poids total du manganèse primitivement ajouté).

Action de la chaleur. — La chaleur détruit la plupart des propriétés de cette solution albumineuse d'oxyde de manganèse. Chauffée pendant quelques minutes à 105°, il ne se produit pas de coagulation apparente; la solution reste claire sans aucun louche exposée à l'air, elle ne brunit plus, elle ne donne pas ou peu la réaction du gayac, ni celle du dérivé du diphénylméthane. A la longue, elle reprend cependant très lentement une partie de ses propriétés.

La comparaison du pouvoir oxydant vis-à-vis l'acide gallique d'une solution fraîche avec la même solution bouillie, en employant le mode opératoire précédemment décrit, a démontré que l'action oxydante du manganèse était détruite à chaud et qu'il ne subissait plus que celle de l'alcali. Les rapports des volumes d'oxygène absorbés ont été dans trois expériences :

Pour la solution fraîche.....	45	38	47
— chauffée.....	0	5	3

La gélatine donne des résultats analogues.

Cette action destructive de la chaleur doit être évidemment attribuée aux diverses transformations qui peuvent s'opérer lorsqu'on chauffe un liquide d'une composition aussi complexe. On sait, d'autre part, que certaines solutions colloïdales perdent une partie de leur activité sous l'influence de la chaleur.

(1) Journal *Le Cidre*, 1893.

On peut ainsi résumer l'ensemble des observations qui concernent la présente étude :

1° La présence d'une matière albuminoïde ou de certains colloïdes ont favorisé l'action oxydante du manganèse ;

2° Cette action favorisante est due à l'état spécial sous lequel se présente le manganèse lorsqu'on l'associe à l'albumine par exemple ;

3° Il est possible de préparer des solutions organo-métalliques dans lesquelles l'oxyde et le bioxyde restent à l'état dissous (combinés peut-être à la matière protéique), et qui possèdent les propriétés qui viennent d'être décrites (1).

N° 157. — Sur une modification de la presse à pastiller ; par M. P. FREUNDLER.

L'usage de la presse à pastiller devient de plus en plus courant dans les laboratoires où l'on à effectuer fréquemment des recherches thermochimiques et même de simples dosages d'azote (2) ou des déterminations ébullioscopiques et cryoscopiques.

Les presses, de provenance française ou allemande, dont nous nous sommes servis jusqu'ici, présentent un inconvénient très grave : la vis de pression, étant en contact direct avec la tête du piston P, imprime à ce dernier un mouvement de torsion qui occasionne rapidement une déformation de la tige T. Il en résulte qu'après avoir préparé un petit nombre de pastilles, on ne peut plus entrer et sortir à volonté le piston du cylindre C, et la presse est ainsi mise hors d'usage.

Pour remédier à ce défaut, nous avons intercalé une pièce massive AB entre la tête du piston P et l'extrémité de la vis de serrage (3). Cette pièce glisse à frottement doux sur les deux montants

(1) On pourrait attribuer une partie de ces résultats à la formation du sulfure de manganèse. Celui-ci se reoxyderait à l'air et fournirait de nouveau du bioxyde. A l'appui de cette thèse, j'ai observé que la solution de gomme arabique qui ne contient pas de soufre conserve la propriété de brunir après chauffage.

D'autre part, l'expérience réussit même lorsqu'il y a du manganèse en excès par rapport au soufre de la matière albuminoïde ; la formation du sulfure de manganèse ne suffit pas à elle seule pour expliquer la perte des propriétés de la solution.

(2) Voy. Marotte, *Bull. Soc. chim.* (3), t. 29, p. 781.

(3) La figure 1 représente l'appareil lorsque l'on comprime la matière ; la figure 2 permet de se rendre compte de la position des diverses pièces au moment où l'on fait sortir la pastille S du massif C, après avoir interposé le cylindre E entre les deux pièces C et F qui emboîtent exactement ledit cylindre.

de la presse, et elle est suffisamment épaisse pour ne pas coincer. De plus, on a pratiqué sur sa face inférieure une cavité, dans laquelle la tête du piston vient s'emboiter exactement. De cette façon, le mouvement de torsion n'est pas transmis au piston dont la direction est maintenue rigoureusement verticale.

Les autres parties de l'appareil n'ont pas subi de modifications essentielles; elles sont en acier chromé trempé et possèdent de ce fait une dureté et une solidité supérieures à celles des anciens modèles. Nous avons également accentué la cavité cylindrique qui sert à maintenir la pièce de fond F.

Cette presse à pastiller a été construite avec le concours de M. Berlemont auquel nous adressons ici tous nos remerciements.

(Faculté des sciences de Paris. Institut de chimie appliquée, laboratoire de 2e année.)

EXTRAITS DES MÉMOIRES FRANÇAIS

Observations relatives à l'action de la chaleur et de la lumière sur les mélanges de sesquisulfure de phosphore et de soufre en solution dans le sulfure de carbone; **E. DERVIN** (*C. R.*, t. **138**, p. 365; 8.2.1904). — L'auteur rappelle qu'il a obtenu, par l'action de la chaleur ou de la lumière sur une solution sulfocarbonique de 1 moléc. P^4S^3 et 1/2 moléc. S, un sulfure P^8S^{11} ou $P^4S^3,2P^2S^4$. On obtient encore ce sulfure en chauffant à 210° une solution dans CS^2 d'un mélange de P^2S^4 et de P^4S^3. En chauffant à 210° pendant 2 heures ou en exposant à la lumière pendant 1 ou 2 mois une solution de 110 gr. de P^4S^3 et de 16 à 32 gr. de S dans 400 cc. CS^2, on obtient un mélange de P^2S^4 et de P^8S^{11}. Quand la proportion de S augmente, on obtient seulement P^2S^4.

R. MARQUIS.

Etude sur les solutions colloïdales. Application de la règle des phases à l'étude de la précipitation des colloïdes; **V. HENRI** et **A. MEYER** (*C. R.*, t. **138**, p. 757; 21.3.1904). — Les auteurs montrent qu'on peut étudier et classer systématiquement les conditions de précipitation des colloïdes en appliquant la règle des phases aux solutions colloïdales considérées comme des solutions normales.

R. MARQUIS.

Sur la température des flammes; **Ch. FÉRY** (*C. R.*, t. **137**, p. 909; 30.11.1903). — La méthode employée par l'auteur pour mesurer la température d'une flamme consiste, en principe, à produire le renversement d'une raie métallique au moyen des rayons emis par un corps solide porté à une temp. convenable. Au moment où la raie disparaît en passant du clair au noir, on admet que la temp. du solide est la même que celle de la flamme. Le corps solide employé est un filament de lampe à incandescence dont les rayons traversaient la flamme à étudier contenant de la vapeur de sodium. La temp. du filament était mesurée au moyen

du pyromètre à absorption de l'auteur (*C. R.*, 26.5.1902. Voici quelques-uns des résultats obtenus :

Brûleur Bunsen....	Pleine admission d'air	1871°
	Demi-admission d'air	1812
	Sans air	1712
Brûleur à acétylène		2548
Alcool salé flamme libre		1705
Vap. d'alcool brûlant dans un Bunsen		1862
Vap. d'alcool + 50 0/0 de benzène dans un Bunsen		2053
Hydrogène brûlant librement à l'air		1900
Chalumeau (gaz d'éclairage et O)		2200
Chalumeau (H^2 et O)		2420

R. MARQUIS.

Influence de l'acide iodhydrique sur l'oxydation de l'acide sulfureux; A. BERG (*C. R.*, t. **138**, p. 907; 11.4.1904). — L'acide iodhydrique, suivant sa proportion, retarde ou accélère l'oxydation de l'acide sulfureux. Pour chaque solution de ce dernier, il semble exister une dose d'acide iodhydrique telle qu'elle n'influence pas l'oxydation. Pour les solutions à 4 0/0 cette dose est voisine de 3 0/0 ce qui correspond à peu près à 1 mol. d'acide iodhydrique pour 3 mol. de SO^2. L'acide iodhydrique n'est pas le seul corps pouvant accélérer l'oxydation de l'acide sulfureux. Il en est de même du chlorure manganeux et du chlorure ferreux, ce qui s'accorde avec l'action oxydante de ces sels sur les matières organiques. Les iodures métalliques solubles agissent de même. Par contre, le chlorure et le bromure de potassium n'ont pas d'action. Enfin l'acide chlorhydrique retarde l'oxydation et peut même l'annuler à forte dose. R. MARQUIS.

Sur la diminution apparente d'énergie d'un acide faible en présence d'un sel neutre de cet acide; G. CHESNEAU (*C. R.* t. **138**, p. 968; 18.4.1904). — W. Ostwald, pour expliquer le fait connu que l'addition d'acétate de soude favorise la précipitation par H^2S en liqueur acétique de certains métaux, invoque la théorie des ions et formule la règle suivante : Des acides moyennement forts ou faibles agissent en présence de leurs sels neutres beaucoup moins activement qu'à l'état pur, à concentration égale et à même titre d'acidité.

L'auteur croit que ces phénomènes de précipitation peuvent s'expliquer sans faire appel à la théorie des ions. Il montre, en effet, que l'action de H^2S sur l'acétate de sodium, même en pr-

sence d'acide acétique libre, donne naissance à du sulfure alcalin et que là est la cause de la précipitation des acétates métalliques qui ne précipiteraient pas sans acétate de soude. R. MARQUIS.

Production à froid des sulfures de phosphore; **R. BOULOUCH** (*C. R.*, t. **138**, p. 363; 8.2.1904). — En ajoutant quelques paillettes d'iode à une solution sulfocarbonique de soufre et de P^4S^3, on voit au bout de 1 à 2 jours (si l'on opère à une vive lumière) les parois du flacon se tapisser de cristaux fort nets. Les conditions les plus favorables à la production de ce corps, qui répond à la formule P^4S^5, sont les suivantes : 22 gr. P^4S^3 pour 7 gr. S dans 200 cc. CS^2 ou 22 gr. P^4S^3 et 5 gr. S dans 200 cc. CS^2. — Le phosphore et le soufre, en sol. sulfocarbonique, ne réagissent pas sensiblement, même à la lumière solaire, mais l'addition d'un peu d'iode provoque la formation, si le soufre est en excès, du sulfure P^3S^6 de Seiler et Ramme, en aig. jaune clair. R. MARQUIS.

Méthode générale de préparation des chlorures anhydres; **C. MATIGNON et F. BOURION** (*C. R*, t. **138**, p. 631; 7.3.1904). — Les auteurs ont pu transformer les oxydes anhydres en chlorures en les traitant par un mélange de chlore et de chlorure de soufre. La réaction s'opère à une température relativement basse qui ne dépasse pas le rouge sombre, elle commence même à froid dans le cas de l'anhydride vanadique. Cette réaction a été appliquée à la silice, l'alumine, la thorine, aux oxydes de néodyme, praséodyme, samarium et à l'anhydride vanadique. Dans ce dernier cas il se forme à froid l'oxychlorure $VOCl^3$ et au rouge sombre le tétrachlorure VCl^4. R. MARQUIS.

Transformation des oxydes et sels oxygénés en chlorures; **C. MATIGNON et F. BOURION** (*C. R.*, t. **138**, p. 760; 21.3.1904). — Le procédé de chloruration ($Cl \mid S^2Cl^2$) indiqué dans la précédente note a été appliqué avec succès à l'anhydride tungstique qui fournit soit TuO^2Cl^2, soit $TuOCl^4$, selon la température, aux oxydes chromique, ferrique, de Ni, Co, Zn, Mn, Sn, aux sulfates de Ba et de Ca, au carbonate de Ba. Les auteurs en ont fait l'application à l'analyse d'un mélange de Fe^2O^3 et SO^4Ba. L'anhydride borique n'a pu être transformé en chlorure par cette méthode.

R. MARQUIS.

Sur une nouvelle méthode de préparation de quelques fluorures anhydres et cristallisés; **DEFACQZ** (*C. R.*, t. **137**, p. **1251**; 28.12.1903). — Un mélange de fluorure manganeux et de chlorure

de calcium étant chauffé vers 1000° pendant 2 heures il se forme du fluorure de calcium et du chlorure de manganèse. Il se forme aussi du fluochlorure de calcium d'après la réaction.

$$MnF^2 + 2CaCl^2 = CaF^2CaCl^2 + MnCl^4.$$

Cette réaction a lieu aussi avec le bromure et l'iodure de Ca ainsi qu'avec les chlorures, bromures et iodures de Sr et de Ba.

Pour obtenir CaF^2, on chauffe 2 heures à 1000-1200° un mélange de 10 gr. MnF^2 et 100 gr. $CaCl^2$. Le produit fondu est concassé, désagrégé par l'eau froide et épuisé par l'eau acidulée chlorhydrique bouillante.

On obtient CaF^2 crist. en octaèdres lorsque la fusion a été faite entre 800° et 1000°, et en cubes quand elle a été effectuée entre 1200° et 1400°. R. MARQUIS.

Sur les acétates alcalino-terreux; A. COLSON (*C. R.*, t. 137 p. 1061; 14.12.1903). — La chaux, traitée par l'ac. acétique mélangé d'anhydride, foisonne et donne une masse volumineuse amorphe qui, séchée dans le vide, possède la formule

$$Ca(C^2H^3O^2)^2 + C^2H^4O^2.$$

Si l'on attaque une petite qqté de chaux à l'ébullition, on obtient par refroidissement des cristaux grenus, transparents ayant la même composition. La chaux cristallisée, obtenue au four électrique se conduit comme la chaux ordinaire.

La magnésie, attaquée par l'ac. acétique mélangé d'anhydride fournit l'acétate $Mg(C^2H^3O^2)^2 + 1{,}5\,C^2H^5O^2$.

Ces acétates, dissous dans l'ac. acétique et traités par Cl, ne formaient pas d'acéto-chlorures. R. MARQUIS.

Sur un arséniure de cadmium; A. GRANGER (*C. R.*, t. 138 p. 574; 29.2.1904). — Le cadmium se combine au rouge avec la vapeur d'arsenic; au rouge franc, le produit formé se volatilise et va se condenser dans les parties froides de l'appareil. L'arséniure ainsi formé, Cd^3As^2, se présente en cristaux rougeâtres, brillants formés d'octaèdres associés avec les faces du cube, $d = 6.211$ 15°. Il est soluble à froid dans NO^3H, même étendu d'eau, attaquable par le chlore et le brome. R. MARQUIS.

Iodures de mercurammonium des amines primaires et des amines tertiaires; M. FRANÇOIS (*C. R.*, t. 137, p. 1069; 14.12 1903). — Par la réaction de HgI^2 sur les amines primaires et leurs

sels, on peut obtenir différents produits : 1° des *iodomercurates* de formule générale $(RNH^2.HI)^n(HgI^2)^n$; 2° des *chloroiodomercurates* de formule $(RNH^2.HI)^n(RNH^2.HCl)^n(HgI^2)^n$; 3° des composés de formule $(RNH^2)^n(HgI^2)^n$, cristallisés, sol. dans l'alcool, l'éther et dans un excès de base, dissociables ; 4° parmi ces composés, ceux de formule $(RNH^2)^2HgI^2$ s'obtiennent facilement, tel l'*iodure de diphénylmercurodiammonium* $(C^6H^5NH^2)^2HgI^2$. Par la soude caustique, ils se transforment en un nouveau composé résultant de la substitution du mercure à l'hydrogène dans le groupe NH^2, tel est l'*iodure de trimercurodiphénylammonium* $(C^6H^5NHg)^2HgI^2$; 5° les autres composés $(RNH^2)^n(HgI^2)^n$ donnent également, par l'action de la soude, des dérivés dans lesquels Hg est substitué à H. — Les *bases tertiaires* donnent aussi des composés $(R^3N)^n(HgI^2)^n$, mais ceux-ci ne sont pas altérés à froid par la soude à 25 0/0 ; à chaud, ils sont dissociés en base et HgI^2, et la soude transforme ce dernier en oxyiodure. R. MARQUIS.

Sur la préparation du sesquiséléniure d'iridium ; C. CHABRIÉ et A. BOUCHENNOT (*C. R.*, t. **137**, p. 1059 ; 14,12.1903). — Le séléniure Ir^2Se^3 s'obtient à l'état amorphe en dirigeant un courant d'hydrogène sélénié dans une solution légèrement chauffée de sesquichlorure d'iridium. Il forme une poudre noire, brillante, inattaquable par NO^3H, il n'est attaqué par l'eau régale que fort lentement et lorsque les ac. NO^3H et HCl sont en proportions égales. Pour analyser ce composé, on le dissout dans l'eau régale, puis on étend d'eau et on ajoute un fort excès d'HCl. On ppte ensuite le sélénium par un courant de SO^2, on le recueille sur filtre taré. L'iridium est ppté à son tour par SO^2 après qu'on a diminué l'acidité de la liqueur par addition de bisulfite de sodium.

Le séléniure d'iridium ne se forme pas quand on chauffe ses constituants au rouge en tube scellé. R. MARQUIS.

Séparation de l'iode dans les sels halogénés alcalins d'avec le chlore et le brome, par sa transformation en acide iodique, et mode de préparation de l'iode pur ; H. BAUBIGNY et P. RIVALO (*C. R.*, t. **137**, p. 927 ; 30.11.1903). — La solution saline contenant le mélange des chlorures, bromures et iodures est alcalinisée avec $0^{gr},5$ à 1 gr. de $CO^3Na^2.10H^2O$, puis on ajoute peu à peu MnO^4K, en sol. saturée et chaude, jusqu'à ce que la liqueur reste colorée en rose. Tout l'iode est alors à l'état d'ac. iodique. On ajoute les quantités d'eau et de MnO^4K nécessaire (voir *C. R.*, 1897, p. 527 et 609) puis le sulfate de cuivre ; on chauffe d'abord

doucement, puis au B.-M. de façon à distiller le brome mis en liberté que l'on chasse par un courant d'air dans un condensateur garni d'alcali et de sulfite alcalin. Cette opération terminée, on change le condensateur et l'on distille le chlore après addition d'ac. SO^4H^2 ét. de son volume d'eau.

L'iode resté dans les eaux-mères à l'état d'ac. iodique y est dosé sous forme de AgI, en réduisant, après addition de NO^3Ag par le gaz sulfureux; on termine en portant à l'ébullition le liquide acidulé par NO^3H.

Préparation de l'iode pur. — Après avoir chassé Cl et Br d'une sol. d'ac. iodique, en opérant comme ci-dessus, on prend les 5/6 de cette sol. qu'on neutralise et que l'on chauffe à 100° avec un excès de sulfite alcalin. L'iode est alors ramené à l'état d'iodure.

On traite la sol. par $(NO^3)^2Ba$ qui ppte la totalité des ac. SO^4H^2 et SO^3H^2. Après filtration, on ajoute un peu de SO^4H^2 ét. pour séparer l'excès de baryte et l'on filtre à nouveau.

Dans le 1/6 que l'on a réservé, on détruit MnO^4K par l'alcool dont le surplus est chassé par ébullition, puis on mélange, après refroidissement et filtration, cette solution d'acide iodique avec la partie qui a été réduite. Tout l'iode se sépare d'après la réaction connue :

$$IO^3H + 5IH = 3H^2O + 3I^2.$$

L'iode ainsi obtenu, lavé, séché et sublimé est absolument pur.

R. MARQUIS.

Nouvelle réaction de l'hydroxylamine; L.-J. SIMON (*C. R.* t. **137**, p. 986; 7.12.1903). — Lorsqu'on ajoute à une sol. diluée d'un sel d'hydroxylamine quelques gouttes d'une sol. très étendue de nitroprussiate de Na et un léger excès d'alcali, puis qu'on porte peu à peu à l'éb., la liqueur, d'abord jaune, change de teinte en se foncant. La coloration passe au rouge orangé et se fixe finalement à une très belle teinte rouge cerise que la diluiion amène au rose franc. Cette réaction très sensible ne se produit pas avec les oximes.

R. MARQUIS.

Titrage des manganèses; Léon DÉBOURDEAUX (*C. R.* t. **138**, p. 88; 11.1.1904). — La méthode proposée par l'auteur permet de déterminer dans un seul essai, et la quantité de chlore qui peut être dégagée par l'oxyde de manganèse et la quantité d'acide chlorhydrique nécessaire à cette réaction. Elle est basée sur la destruc-

tion à chaud, par les oxydes supérieurs de manganèse, de l'acide oxalique en présence d'acide sulfurique dilué :

$$MnO^2 + C^2O^4H^2 + SO^4H^2 = SO^4Mn + 2CO^2 + 2H^2O,$$
$$Mn^2O^3 + C^2O^4H^2 + 2SO^4H^2 = 2SO^4Mn + 2CO^2 + 3H^2O,$$
$$Mn^3O^4 + C^2O^4H^2 + 3SO^4H^2 = 3SO^4Mn + 2CO^2 + 4H^2O.$$

Si l'on compare ces équations avec celles qui expriment l'action de HCl :

$$MnO^2 + 4HCl = MnCl^2 + Cl^2 + 2H^2O,$$
$$Mn^2O^3 + 6HCl = 2MnCl^2 + Cl^2 + 3H^2O,$$
$$Mn^3O^4 + 8HCl = 3MnCl^2 + Cl^2 + 4H^2O,$$

on voit que 1 molée. d'ac. oxalique oxydée correspond à 1 molée. de chlore dégagée et que d'autre part, la quantité d'ac. chlorhydrique employée correspond à la somme des acide sulfurique et oxalique consommés.

On réduit donc 0gr,75 à 1 gr. de l'oxyde de Mn à essayer par 50 cc. d'une solution ainsi composée. $C^2O^4H^2,2H^2O$ 35 à 40 gr., SO^4H^2 à 66° B. 120 cc., H^2O pour 1000 cc. Deux titrages au permanganate permettent de déterminer l'acide oxalique oxydé, de même deux titrages acidimétriques font connaître la somme des acides consommés. Ces derniers titrages se font avec de l'ammoniaque à 1/9 env. en prenant la fluoresceïne comme indicateur.

R. MARQUIS.

Méthode de séparation de l'alumine et du fer par l'emploi de l'acide formique ; A. LECLÈRE (*C. R.*, t. **138**, p. 146; 18.1.1904). — Dans cette méthode, l'alumine et le fer étant en solution sulfurique, le fer est ramené à l'état de protoxyde au moyen de l'hyposulfite d'ammoniaque ; on ajoute ensuite un grand excès de formiate d'ammoniaque, puis d'hyposulfite, et l'on porte à l'ébullition. L'alumine se précipite peu à peu à l'état de formiate basique mélangé d'un peu de soufre. R. MARQUIS.

Sur les hydrates d'alcool éthylique ; E. VARENNE et L. GODEFROY (*C. R.*, t. **137**, p. 993 ; 7.11.1903). — En étudiant les mélanges d'alcool et d'eau au moyen d'un appareil spécial déjà décrit par M. Varenne sous le nom de *chrono-stilliscope* (*C. R.*, mars **1902**), capillo-viscosimètre à pression constante, les auteurs ont mis en évidence les hydrates suivants :

$$C^2H^5\text{-}OH + 2H^2O ; \quad C^2H^5\text{-}OH + 3H^2O ; \quad C^2H^5\text{-}OH + 6H^2O ;$$
$$3(C^2H^5\text{-}OH) + 2H^2O ; \quad C^2H^5\text{-}OH + 22H^2O.$$

R. MARQUIS.

Sur les hydrates d'alcool méthylique et d'acétone: **E. VARENNE** et **L. GODEFROY** (*C. R.*, t. **138**, p. 990; **18.4.1904**). — En appliquant la méthode du chronostilliscope, déjà décrite (*C. R.*, 7.12.1903 et 11.1.1904), les auteurs ont trouvé les hydrates suivants :

Pour l'alcool méthylique :

$$CH^3OH + H^2O; \quad CH^3OH + 2H^2O; \quad CH^3OH + 3H^2O;$$
$$CH^3OH + 5H^2O; \quad CH^3OH + 8H^2O; \quad CH^3OH + 20H^2O.$$

Pour l'acétone :

$$C^3H^6O + 3H^2O; \quad C^3H^6O + 4H^2O; \quad C^3H^6O + 8H^2O$$

et probablement $C^3H^6O + 34H^2O$.

R. MARQUIS.

Sur l'alcool isopropylique trichloré; $CCl^3\text{-}CH(OH)\text{-}CH^3$. **Louis HENRY** (*C. R.*, t. **138**, p. 205; **25.1.1904**). — Ce corps s'obtient facilement par l'action du chloral anhydre sur l'iodure de magnésium méthyle. Il est solide f. à 50-51°, Eb. à 161°,8 sous 773 mm. — L'auteur fait remarquer la régularité de la variation des propriétés dans la série des alcools trichlorés :

	Fusion.	Ebullition.
$CCl^3\text{-}CH^2\text{-}OH$	17°	151°
$CCl^3\text{-}CH(OH)\text{-}CH^3$	50	161
$CCl^3\text{-}C(OH)<^{CH^3}_{CH^3}$	96	167

R. MARQUIS.

Sur l'éther méthylique de l'acétol $CH^3\text{-}CO\text{-}CH^2(OCH^3)$; **Louis HENRY** (*C. R.*, t. **138**, p. 970; **18.4.1904**). — Dans la réaction de l'alcool méthylique sur le formiate de l'acétol se forme accessoirement un corps cristallisé f. à 131°, que M. Kling avait considéré tout d'abord comme l'éther méthylique de l'acétol. L'auteur indique que le véritable éther méthylique de cet alcool cétonique est un liquide bouillant à 118°, $d_{20} = 0{,}957$, dont la densité de vapeur correspond bien à la formule simple. Il pense que le composé cristallisé est un polymère de l'éther méthylique. M. Kling a confirmé, par des déterminations cryoscopiques, que c'est un dimère.

R. MARQUIS.

Sur une méthode générale de synthèse des aldéhydes; **F. BODROUX** (*C. R.*, t. **138**, p. 700; **14.3.1904**). — L'auteur a montré précédemment (*C. R.*, t. **138**, p. 93) que l'action de l'orthoformiate

d'éthyle sur les combinaisons organomagnésiennes aromatiques donnait naissance à des aldéhydes.

Pour améliorer le rendement, faible pour les poids moléculaires élevés, il a cherché à opérer à une température supérieure à celle de l'ébullition de l'éther. Dans ce but, il ajoute du toluène (150 gr. pour 1 at. Mg) à la solution éthérée du dérivé organomagnésien, et chasse l'éther au B.-M. L'orthoformiate est alors introduit à une température voisine de 100°.

Dans ces conditions, le rendement en aldéhyde varie de 55 0/0 (ald. phénylacétique) à 75 0/0 (ald. butylique). R. MARQUIS.

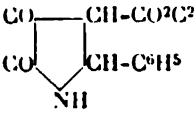
Sur une nouvelle réaction générale des aldéhydes; L. J. SIMON et **A. CONDUCHÉ** (*C. R.*, t. **138**, p. 977; 18.4.1904). — L'éther oxalacétique se condense avec les aldéhydes en présence d'ammoniaque et conduit à des dérivés d'une céto-pyrrolidone. La réaction s'effectue en dissolvant dans l'alcool 1 mol. d'éther oxalacétique et 1 mol. d'aldéhyde, puis ajoutant un poids d'ammoniaque aqueuse concentrée égal au poids de l'éther employé. Il se produit un échauffement que l'on modère et par le repos, se dépose une substance cristallisée qui est le sel ammoniacal d'un acide. Avec l'aldéhyde benzoïque par exemple, la réaction s'exprime ainsi :

$$CO^2C^2H^5\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}CO^2C^2H^5 + C^6H^5\text{-}COH + 2NH^3 = C^2H^5OH + H^2O + C^{13}H^{13}NO^4\text{-}NH^3.$$

L'acide ainsi obtenu se décompose sans fondre vers 185°, il est peu sol. dans l'alcool froid et dans l'eau, sol. dans les alcalis dilués, sol. sans altération dans les acides concentrés et froids d'où l'eau le reprécipite. C'est un acide faible sans action sur l'hélianthine, mais acide à la phtaléine. Sont décrits les *sels* de K, Ag, NH, Cu. Ce corps possède encore une fonction cétonique, sa *phénylhydrazone* f. à 172-173°, son *oxime* f., hydratée, à 100° et anhydre à 150°. — La même réaction a été effectuée avec un certain nombre d'aldéhydes aromatiques.

On peut, d'ailleurs, remplacer l'ammoniaque par une base primaire. Les amines secondaires ne donnent pas cette réaction non plus que les éthers oxalacétiques substitués.

Les auteurs considèrent, provisoirement, les corps obtenus comme ayant la constitution suivante :



qui représente, en particulier, le produit formé avec l'aldéhyde benzoïque et l'ammoniaque. R. MARQUIS.

Sur l'éthérification de l'acide phosphorique par la glycérine; **P. CARRÉ** (*C. R.*, t. **137**, p. 1070; 14.12.1903). — L'auteur a étudié l'action de l'acide phosphorique sur la glycérine en opérant soit à la pression atmosphérique, soit dans le vide de la trompe à eau, soit dans le vide presque absolu que donne la trompe à mercure.

Il peut se former 3 éthers : 1° un monoéther (ac. glycérophosphorique) monoacide à l'hélianthène, diacide à la phtaléine; 2° un diéther, monoacide 3° un triéther, neutre aux indicateurs.

La limite d'éthérification est d'autant plus reculée que la temp. est plus élevée et que la pression est plus basse; elle est voisine de 1 dans le vide de la trompe à mercure et l'on parvient à transformer la presque totalité de l'acide phosphorique en triéther. — L'auteur indique, en un tableau, les proportions des 3 éthers formés aux différentes températures et pressions. R. MARQUIS.

Recherche sur l'émission de la vapeur d'eau par les plantes et sur leur dessiccation spontanée; **M. BERTHELOT** (*C. R.*, t. **138**, p. 16; 4.1.1904). — Les recherches de l'auteur ont porté sur des graminées du groupe *Festuca*. Il a opéré sur des regains de prairie, non encore parvenus à l'état d'épis, récoltés le 21 juillet 1903; Savoir : 1° un pied de *Festuca* séparé en deux portions : parties vertes et racines, celles-ci débarrassées de terre mais non lavées 2° un pied complet de la même espèce 3° un autre pied réuni avec sa motte de terre ameublie 4° un échantillon de la même terre. Ces échantillons, pesés, ont été placés dans une chambre bien aérée dont la température était de 18° à 20°, ils étaient pesés deux fois par jour.

La dessiccation s'est arrêtée, en moins d'une semaine, à une limite fixe qui n'a pas varié dans les deux semaines suivantes. A ce moment la plante contient encore une certaine quantité d'eau qui a été déterminée par séchage à 110°.

Pendant la dessiccation, la qqté d'eau éliminée à chaque instant est proportionnelle à la quantité d'eau actuellement présente et évaporable, c'est-à-dire que le phénomène suit une loi logarithmique, qui, est celle d'un phénomène irréversible. L'eau éliminée à froid ne peut donc plus être restituée à la plante par le simple contact d'une atmosphère contenant de la vapeur d'eau non saturée. Cependant, tant que la perte ne dépasse pas certaines proportions,

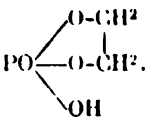
la plante conserve, ainsi que le montre l'expérience journalière, la faculté de reprendre l'eau perdue, à la condition de faire intervenir l'eau liquide, sous forme d'arrosages par exemple. R. MARQUIS.

Sur les éthers phosphoriques du glycol; **P. CARRÉ** (*C. R.*, t. **138**, p. 374; 8.2.1904). — Le glycol peut réagir sur les 3 oxhydriles de l'acide phosphorique pour donner naissance à 3 éthers. En chauffant à 140-145° sous 15 à 18 mm. le mélange équimoléculaire d'acide et de glycol, le maximum d'éthérification est atteint après 10 heures. Le mélange renferme alors 3.5 0/0 de triéther, 12.4 0/0 de diéther et 44 0/0 de monoéther, soit au total 89.9 0/0 d'acide combiné. En opérant avec 2 moléc. de glycol pour 1 moléc. d'acide la proportion de triéther s'élève à 14.5 0/0. — Le di et le triéther, saponifiés par l'eau, se transforment en monoéther (*acide glycophosphorique*). Ce dernier a été isolé en décomposant son sel de plomb par H^2S. On peut, par concentration dans le vide à froid, amener la solution de ce monoéther à la composition

$$2PO(OH)^2O\text{-}C^2H^4\text{-}OH + H^2O,$$

si l'on essaie de concentrer davantage, il se forme du diéther. L'ac. glycophosphorique donne avec la quinine deux sels bien cristallisés, un *sel acide* $PO(OH)^2O.C^2H^4.OH(C^{20}H^{24}N^2O^2)^2 + 4H^2O$ et un sel neutre $PO(OH)^2OC^2H^4.OH,C^{20}H^{24}N^2O^2 + 2H^2O$.

Le diéther n'a pas été isolé, il doit avoir la constitution



R. MARQUIS.

Sels d'argent et de plomb des acides monoalcoylphosphoriques; **J. CAVALIER** (*C. R.*, t. **138**, p. 762; 21.3.1904). — L'auteur montre que, au point de vue des sels de plomb et d'argent, les acides monoéthyl et monoallylphosphoriques se comportent d'une manière analogue à l'acide phosphorique; les sels monométalliques solubles, neutres au méthylorange, donnent par addition d'azotate de plomb ou d'azotate d'argent un précipité de sel bimétallique et la liqueur devient acide au méthylorange. Les sels monométalliques de plomb et d'argent ne peuvent se former qu'en milieu très fortement acide. R. MARQUIS.

Sur l'éther γ-chloroacétylacétique; **LESPIEAU** (*C. R.*, t. **138**, p. 421; 15.2.1904). — L'auteur a obtenu ce composé à l'état de

pureté en oxydant, à l'aide du bichromate et de l'acide sulfurique, l'éther $CH^2Cl\text{-}CH.OH\text{-}CH^2\text{-}CO^2C^2H^5$; on isole le produit en formant sa combinaison cuprique, laquelle est ensuite décomposée par SO^4H^2 en présence d'éther. L'éther γ-chloracétylacétique est un liquide incolore, éb. à 105° sous 11 mm., *d* à 0° = 1.23, son sel de cuivre se décompose à 168° (tube capillaire). Il réagit sur la thiourée, en sol. alcoolique, au B.-M. en donnant l'aminothiazylacétate d'éthyle f. à 94°.

R. MARQUIS.

Combinaisons du saccharose avec quelques sels métalliques; D. GAUTHIER (*C. R.*, t. **137**, p. 1259; 28.22.1901). — L'auteur a obtenu les combinaisons cristallisées suivantes :

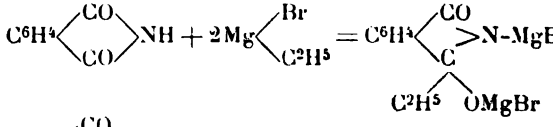
$C^{12}H^{22}O^{11}\text{-}KI\text{-}2H^2O$; $C^{12}H^{22}O^{11}\text{-}LiCl\text{-}2H^2O$; $C^{12}H^{22}O^{11}\text{-}LiBr\text{-}2H^2O$;
$C^{12}H^{22}O^{11}\text{-}LiI\text{-}2H^2O$; $C^{12}H^{22}O^{11}\text{-}CaBr^2\text{-}3H^2O$; $C^{12}H^{22}O^{11}\text{-}CaI^2\text{-}3H^2O$;
$2C^{12}H^{22}O^{11}\text{-}BaCl^2$; $2C^{12}H^{22}O^{12}\text{-}BaBr^2$; $2C^{12}H^{22}O^{11}\text{-}BaI^2$.

R. MARQUIS.

Combinaison du saccharose avec quelques sels métalliques D. GAUTHIER (*C. R.*, t. **138**, p. 638; 7.3.1904). — Pour la combinaison du saccharose avec l'iodure de Na, décrite par Gill, l'auteur a trouvé la formule $C^{12}H^{22}O^{11},NaI,2H^2O$. Le saccharose donne avec différents sulfocyanures des combinaisons bien cristallisées dont voici les formules : $C^{12}H^{22}O^{11},NH^4CNS,1.5H^2O$; $C^{12}H^{22}O^{11},KCNS,H^2O$; $C^{12}H^{22}O^{11},NaCNS,H^2O$; $C^{12}H^{22}O^{11},Ba(CNS)^2,2H^2O$.

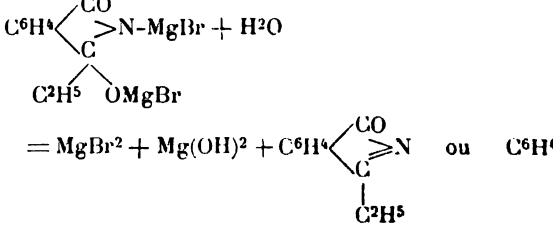
R. MARQUIS.

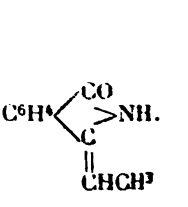
Action des composés organomagnésiens mixtes sur la phtalimide et la phénylphtalimide; Constantin BÈIS (*C. R.*, t. **138** p. 987; 18.4.1904). — Dans cette action, l'auteur a obtenu des composés dont la formation peut s'expliquer comme il suit :



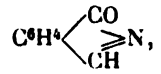
I $$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle NH + 2Mg\left\langle\begin{matrix}Br\\C^2H^5\end{matrix}\right. = C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CO\\C\end{matrix}\right\rangle N\text{-}MgBr + C^2H^5,$$
$$\begin{matrix}C^2H^5 & OMgBr\end{matrix}$$

II $$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CO\\C\end{matrix}\right\rangle N\text{-}MgBr + H^2O$$
$$\begin{matrix}C^2H^5 & OMgBr\end{matrix}$$
$$= MgBr^2 + Mg(OH)^2 + C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CO\\C\end{matrix}\right\rangle N \quad \text{ou} \quad C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CO\\C\end{matrix}\right\rangle NH.$$
$$\begin{matrix}C^2H^5 & CHCH^3\end{matrix}$$



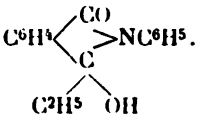


Les composés ainsi formés sont les dérivés du corps



que l'auteur appelle *isoindolone*. Il a préparé l'*éthylisoindolone* f. à 210°, l'*isobutylisoindolone* f. à 180°, l'*isoamylisoindolone* f. à 115°. Ces corps sont insol. dans l'eau, solubles dans les solvants usuels surtout l'ac. acétique crist. Ils ne donnent pas les réactions des cétones, ne sont réduits ni par le sodium en sol. alcoolique, ni par le zinc en sol. acétique.

La même réaction appliquée à la phénylphtalimide donne l'*isoindolinone*



R. MARQUIS.

Stéréoisomérie dans les éthers camphocarboniques substitués et l'ac. méthylhomocamphorique ; J. MINGUIN (*C. R.*, t. **137**, p. 1067 ; 14.12.1903). — L'auteur met en évidence les stéréoisomères des méthyl et éthylcamphocarbonates de méthyle α (f. à 85° et 60°, $\alpha_D = +17°25'$ et + 58°). Ces stéréoisomères (dérivés β) se forment en même temps que les dérivés α dans la méthylation ou l'éthylation du camphocarbonate de méthyle, ils sont liquides ; le *méthylcamphocarbonate de méthyle* β bout à 135-140° sous 13 mm., pouv. rot. dans l'alcool $\alpha_D = +75°$; le *dérivé éthylé* a un pouv. rot. $\alpha_D = +87°,8$. — En saponifiant le méthylcamphocarbonate de méthyle en tube scellé à 200°, il se forme, en même temps que le méthylcamphre, le sel d'un acide ayant pour p. de fus. 143° et pour pouv. rot. dans l'alcool $\alpha_D = +38°,12$. L'auteur considère cet acide comme l'ac. β-méthylomocamphorique de Rochussen, obtenu en hydratant l'anhydride de l'ac. α-méthylhomocamphorique. Il est isomère de l'ac. α-méthylhomocamphorique (f. à 178-180°) obtenu par l'auteur et M. Haller en hydrolysant le camphre cyanométhylé par la potasse alcoolique. R. MARQUIS.

Ethylidène-camphre. Acide éthylhomocamphorique ; J. MINGUIN (*C. R.*, t. **138**, p. 577 ; 29.2.1904). — L'auteur a préparé l'éthylidène-camphre dans le but d'étudier l'influence de la double liaison sur le pouvoir rotatoire. On l'obtient en traitant l'éthylbromocamphre par la potasse alcoolique, il bout à 110-115° sous

10 mm., $[\alpha]_D = + 113°$. Le tableau suivant montre bien l'exaltation du pouvoir rotatoire, provoquée par la double liaison :

Méthylcamphre	$\alpha_D = + 27°$
Méthylènecamphre	$+ 127$
Éthylènecamphre	$+ 113$
Éthylcamphre	$+ 40$

L'*acide éthylhomocamphorique* β se produit en même temps que l'éthylcamphre dans la saponification de l'éthylcamphocarbonate de méthyle. Il fond entre 135-140° son pouvoir rotatoire dans l'alcool est $\alpha_D = + 39°,65$. R. MARQUIS.

Sur une résine de copal et sur un kino nouveaux fournis, la première par les fruits, et le second par l'écorce de « Dipterix odorata »; **Edouard HECKEL** et **Fr. SCHLAGDENHAUFFEN** (*C. R.*, t. **138**, p. 430; 15.2-1904). — Les auteurs ont examiné le produit rouge sécrété par l'écorce du *Dipterix odorata* et ont reconnu sa grande analogie avec les kinos anciennement connus.

R. MARQUIS.

BIBLIOGRAPHIE

La Pratique des essais commerciaux et industriels. Matières organiques : *farines, sucres, alcools, eaux-de-vie, kirsch, vins, bière, vinaigre, lait, beurre, fromage, huiles végétales, savons, cires, résines, huiles minérales, huiles industrielles, combustibles, matières colorantes, engrais, urine, papiers, textiles, cuirs*, par **G. HALPHEN**, chimiste au laboratoire du ministère du Commerce. *Deuxième édition revue et augmentée*, par **V. ARNOULD**, chimiste au laboratoire de la ville de Paris. Un vol. in-18 de 358 pages, avec 103 figures, cartonné : **5 fr.** — Librairie J.-B. Baillière et fils, 19, rue Hautefeuille, à Paris.

Le volume de M. Halphen sur les *Matières organiques* forme, avec celui publié précédemment sur les *Matières minérales*, un traité complet des *Essais commerciaux et industriels*.

Parmi les *Matières organiques* naturelles ou artificielles, simples ou complexes, qui intéressent tout particulièrement l'analiste, il

faut distinguer les *denrées alimentaires* et les *produits industriels.*

L'analyse des *produits industriels* ne comporte que la détermination pondérale du principe utile, la nature et le dosage des impuretés qui peuvent l'accompagner.

Il n'en est pas de même pour l'analyse des *denrées alimentaires*, car, pour se prononcer à la fois sur la qualité et sur le degré de pureté de ces produits, il ne suffit pas de vérifier la présence de certains composants, de constater la présence d'autres, et de déterminer la proportion d'un certain nombre d'éléments constituants; il faut aussi avoir les moyens de tirer des résultats acquis une conclusion ferme quant à la pureté ou à l'adultération de la matière examinée.

Les denrées alimentaires subissent des pratiques admises qui ont pour but de leur donner la forme définitive sous laquelle elles seront livrées à la consommation. Leur composition peut donc varier non seulement avec les conditions physiologiques des sujets desquels elles proviennent, mais encore avec le soin apporté à leur préparation. L'on comprend, dès lors, les difficultés qu'éprouverait l'expert s'il n'avait pour se guider des règles définies ou, à défaut, l'indication des rapports maxima et minima dans lesquels des substances déterminées peuvent se trouver dans le produit essayé.

M. Halphen a comblé une lacune en présentant aux chimistes, aux hygiénistes, aux médecins et aux pharmaciens et à tous ceux qui veulent se rendre compte de la valeur des denrées alimentaires ou des produits industriels, ce traité des *Matières organiques.*

Chargé de reviser la deuxième édition de la *Pratique des essais commerciaux et industriels*, *matières organiques*, de M. G. Halphen, M. Arnould a conservé avec grand soin sa méthode d'exposition, qui a subi l'épreuve de l'expérience et qui a rallié l'approbation des chimistes de profession. Mais il a eu soin de faire profiter ce livre des nouvelles acquisitions de la science et des procédés plus perfectionnés introduits pendant ces dernières années dans la pratique courante.

Il a également fait quelques additions pour des sujets assez importants pour mériter quelques développements nouveaux. Nous citerons en particulier les *farines*, les *boissons fermentées*, les *matières grasses*, le *caoutchouc*, les *matières colorantes* et les *engrais.*

Vivant depuis plusieurs années dans les laboratoires de chimie,

et se livrant à l'application des méthodes officielles, il a pu apporter à ce livre des données dont l'exactitude a été sanctionnée par l'usage.

Revue des Sciences photographiques.

La *Revue des Sciences photographiques*, dont le premier numéro vient de paraître chez Charles MENDEL, est destinée à tenir les lecteurs au courant de toutes les recherches concernant la théorie des procédés photographiques et les applications scientifiques de la photographie. Outre ses articles originaux, elle publie un compte rendu détaillé de tous les travaux parus à l'étranger, de toutes les communications concernant les théories photographiques, faites dans les Sociétés savantes françaises et étrangères. — La Photochimie, la Photophysique, les applications scientifiques de la photographie, telles sont les principales matières qui seront traitées dans ce nouveau périodique auquel nous souhaitons plein succès.

Voici le sommaire du premier numéro (avril 1904) :

Avis au lecteur. — La Focimétrie photogrammétrique (Commandant LEGROS). — Sur la Photochimie de l'iodure d'argent (Lupo CRAMER). — Sur la reproduction des objets difficiles par la photomicrographie (L. MATHET). — Photographie de la Comète Borrelly (F. QUÉNISSET). — De l'influence de l'état hygrométrique de l'atmosphère dans la fabrication des papiers photographiques (Dr Léo BAKELAND). — Sociétés savantes. — La Photographie et ses applications scientifiques dans les périodiques en 1903.

Planches hors texte :

I. Diatomées à des grossissements divers (Tirage aux sels d'argent).
II. Photographies de la Comète Borrelly (Héliogravure en creux).

Le prix de l'abonnement est de **20 francs** pour la France, **25 francs** pour l'Étranger. — Chaque numéro, pris séparément : **2 francs.**

Librairie photographique Charles MENDEL, **118**, rue d'Assas, Paris.

---

20 Juillet 1904 3e série, t. XXXI-XXXII, n° 14

BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

COMPRENANT

LE PROCÈS-VERBAL DES SÉANCES, LES MÉMOIRES

PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ

L'ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

PUBLIÉS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER

LA REVUE DES BREVETS, ETC.

COMMISSION D'IMPRESSION :

MM. G. ANDRÉ, V. AUGER, A. BÉHAL, G. BERTRAND, A. GAUTIER, M. HANRIOT, H. MOISSAN.

RÉDACTEURS :

MM. P. ADAM, V. AUGER, BLAISE, L. BOURGEOIS, L. BOUVEAULT, BURCKER, COPAUX, A. CORVISY, M. DELACRE, DESGREZ, J. DUPONT, FERNBACH, FREUNDLER, HÉBERT, LAMBLING, LESPIEAU, MARQUIS, F. REVERDIN, TH. SCHNEIDER, SIMON, VALEUR, VÈZES, WAHL, ED. WILLM.

Secrétaire de la rédaction : M. BÉHAL.

Ce numéro contient :

Procès-verbaux et Mémoires..... Tome XXXI, p. 833 à 896
Analyse des Travaux étrangers..... Tome XXXII, p. 833 à 880

Le *Bulletin* paraît en deux parties : **Mémoires — Travaux étrangers**, destinées à être, en fin d'année, classées et reliées séparément. Il est servi gratuitement à tous les membres de la Société.

Les personnes étrangères à la Société peuvent s'abonner aux prix suivants :

UN AN : Paris, **30 fr.** — Départements, **32 fr.** — Union postale, **33 fr.**

Périodicité bi-mensuelle (5 et 20 de chaque mois).

Les abonnements peuvent être pris aux bureaux de la Société, 8, rue Favart.

PARIS

MASSON ET Cie, EDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, Boulevard Saint-Germain (6e)

1904

JOURNAL DE CHIMIE PHYSIQUE

A la suite d'un arrangement passé avec l'Editeur du « Journal de Chimie physique », le prix de l'abonnement à ce recueil a été réduit de 25 fr. à 22 fr. par volume pour les Membres de la Société Chimique.

Pour être mises au bénéfice de ce prix réduit, les demandes d'abonnement doivent être adressées DIRECTEMENT à l'Administration du « Journal de Chimie physique », 4, rue du Vieux-Collège, à Genève, accompagnées d'un mandat-postal de 22 fr. et d'une bande justificative du « Bulletin de la Société Chimique » de l'année courante.

GRANDS PRIX

PARIS 1889 & 1900

DE LAIRE & Cie

92, Rue Saint-Charles, PARIS

PRODUITS DE CHIMIE ORGANIQUE

USINES

92, Rue Saint-Charles et Quai des Moulineaux, 47

(PARIS) — (ISSY)

INSTRUMENTS DE PRÉCISION EN VERRE

CONSTRUCTEUR

G. BERLEMONT, 11, rue Cujas — Paris.

Chargé des Cours du Travail du Verre à l'École de Physique et de Chimie et à la Faculté des Sciences de Paris.

INSTALLATION TECHNIQUE DE LABORATOIRES SCIENTIFIQUES ET INDUSTRIELS

VERRERIE, TERRE, GRÈS, PORCELAINE, CHAUFFAGE. Téléphone 807-31

SOMMAIRE DU N° 11

Pages.

Extraits des procès-verbaux des séances..... 833

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

GILBACHE (G.). Sur le dosage volumétrique de l'azote nitrique par le protosulfate de fer..... 843

LEVAULT (L.) et A. WAHL. Préparation des éthers nitroacétiques..... 847

BARBOT (Eug.) et G. LALOUE. Recherches sur le mécanisme de la circulation des composés odorants chez la plante..... 884

BARBIER (G.). A propos d'une note de M. C. Graebe sur un benzoylacénaphtène. Réclamation de priorité..... 859

BEYNDLER (P.). Recherches sur les azoïques. Remarques générales sur la transformation des azoïques et des hydrazoïques orthosubstitués en dérivés indazyliques..... 862

BEYNDLER (P.). Sur quelques dérivés indazyliques..... 868

BEYNDLER (P.). Réduction alcaline de l'alcool o.-nitrobenzylique..... 876

BEYNDLER (P.). Sur la recherche de l'anthranilate de méthyle et sur quelques-uns de ses dérivés..... 882

BOUVENNE (L.) et W. GOODWIN. Recherches sur le cellose..... 854

VIENT DE PARAITRE :

La deuxième partie de la table du **Bulletin de la Société chimique** de 1889 à 1898 (1171 pages), rédigée par Th. SCHNEIDER, ancien Secrétaire de la Rédaction du *Bulletin de la Société chimique.*

PRIX . . . . . **30 francs**

Pour les deux tables.

En vente chez MASSON ET Cie, Éditeurs.

SUITE DU SOMMAIRE

ANALYSE DES TRAVAUX ÉTRANGERS.

Chimie générale.

Bone (William A.) et Charles H. G. Sprankling. Les constantes de dissociation des sels triméthylènecarboxyliques.....

Bottomley J. Frank). La formule moléculaire des sels fondus déduite de leur énergie de surface moléculaire.....

Jones (Humphrey Owen). Etude de l'isomérisme et de l'activité optique des composés ammoniés pentavalents.....

Kunz (George F.) et Charles Baskerville. L'action du radium, des rayons de Rœntgen et de la lumière ultra-violette sur les minéraux.....

Ogierof (I.) et ses élèves. Matériaux pour servir à l'étude des dissolutions.....

Panormof (A.). Sur la détermination du pouvoir rotatoire spécifique par la méthode de Sawinikof.....

Robertson (P. W.). Etudes sur la cryoscopie comparative (1re partie). Les acides gras et leurs dérivés en solution phénolique.....

Russell (Edward John). La réaction entre le phosphore et l'oxygène (1re partie).....

Chimie minérale.

Averkief (N. D.). Sur la solubilité de l'or métallique dans l'acide chlorhydrique en présence de quelques matières organiques.....

Cay (L. W. Mac) et W. Foster. Sur l'acide trisulfoxyarsénique.....

Simmonds (Charles). La constitution de certains silicates.....

Smith (Norman). Sur la monosulfure de carbone gazeux décrit par Thomsen.....

MASSON ET Cie, ÉDITEURS, 120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN, PARIS

TRAITÉ DE CHIMIE MINÉRALE

PUBLIÉ SOUS LA DIRECTION DE

Henri MOISSAN

Membre de l'Institut

AVEC LA COLLABORATION DE MM.

ALOY, ANDRÉ, ASCOLI, AUGER, BRUCHET, CHABRIÉ, CHARPY, A. COLSON, COPAUX, DEFACQZ, DE FORCRAND, ENGEL, ÉTARD, FONTES-GUIOT, H. GAUTIER, GIRARD, HÉBERT, LEDRAC, LE CHATELIER, G. LEMOINE, LEMOULT, LINDET, MASSOL, METZNER, MONIOTTE, PÉCHARD, THOMAS, URBAIN, VERNEUIL, VIGOUROUX, VOGT

Secrétaire de la Rédaction : **Marcel GUICHARD**

5 volumes grand in-8° avec figures. . . . . *En souscription* : **125 fr.**

Pour la rapidité de la publication, *chaque volume* sera *divisé en deux fascicules* qui paraîtront successivement. — Les souscripteurs paieront en retirant chaque fascicule le prix marqué, mais le dernier fascicule leur sera fourni gratuitement ou à un prix tel qu'ils n'aient, en aucun cas, payé plus de 125 francs pour le total de l'ouvrage.

Les fascicules seront vendus séparément à des prix différents et dans un ordre quelconque d'importance.

Le fascicule I de chaque volume sera vendu séparément *jusqu'à la publication du fascicule II.* A ce moment les deux fascicules seront réunis, et *seul le volume complet* sera mis en vente. — Néanmoins le fascicule II de chaque volume continuera à être vendu séparément pour permettre aux acheteurs du fascicule I de compléter leur volume.

Viennent de paraître :

Tome I, fascicule 2. — **Métalloïdes** . . . . . **10 fr.**

Le volume complet, un vol. grand in-8° avec figures dans le texte. . . . . **25 fr.**

RAPPORT

DE LA COMMISSION DES FINANCES

Composée de :

MM. LE BEL, MOUREU et **MEUNIER**, *rapporteur*

SUR LES COMPTES DE L'ANNÉE 1903

Messieurs et Chers Collègues,

En vous présentant les comptes de la Société pour l'année 1903, votre Commission des finances est heureuse de vous signaler que l'excédent des recettes sur les dépenses est de 5,000 francs environ. Cet excellent résultat est surtout attribuable à l'augmentation du chiffre des cotisations qui a dépassé de 1,500 francs celui prévu au budget, à de nouvelles souscriptions perpétuelles et à la modération de nos dépenses. S'il est inférieur à celui inscrit en 1902, cela est dû à la dépense extraordinaire faite pour solder l'impression de la troisième table décennale et des conférences.

Nous vous demandons de prélever 2,000 francs sur ces 5,000 francs pour couvrir les frais de 10 feuilles supplémentaires à insérer à notre *Bulletin*, puis de capitaliser le reste par l'achat de rente et d'obligations de chemins de fer. Nous croyons être les interprètes de vos sentiments, en vous proposant de voter des remerciements à M. Petit, notre excellent trésorier, dont l'administration aussi habile que désintéressée, maintient depuis de nombreuses années nos finances dans la voie de la prospérité.

COMPTES DE L'EXERCICE 1903

Recettes ordinaires.

	fr. c.
Cotisations perçues en 1903	25 051 »
Arrérages de rentes sur l'État	1 627 50
Intérêts des obligations de chemins de fer	8 532 50
Abonnements pris directement à la Société	84 »
Annonces	1 200 »
Compte Masson :	
218 abonnements Paris à 30/27	5 886 »
40 — Départements à 32/29	1 160 »
111 — Étranger à 33/30	3 330 »
Vente de 2 conférences 1893 à 1900 à 5/3	6 »
— 2 tables 1re série à 29/15	30 »
— 8 — 2e — 30/24	192 »
— 19 — 3e — 30/24	456 »
— 15 années diverses à 30/27	405 »
— 96 numéros divers au 96/24, 4 années 30/27	108 »

Recettes extraordinaires.

Souscription perpétuelle Dominguez	410 »
— — Belugou	400 »
— — Fabre (solde)	200 »
Don de M. Herran	500 »
Excédent des recettes en 1902	14,339 60
Total des recettes	63 918 50

Dépenses ordinaires.

	fr.	c.
Honoraires du secrétaire général	4 500	»
Appointements de l'agent	1 000	»
— du bibliothécaire	300	»
Loyer de la salle des séances	600	»
Location supplémentaire de salles en 1903	180	»
Excédent de dépenses du Banquet	59	20
Gratification à l'agent	100	»
— au concierge	50	»
Exposition de 1903, aux garçons de l'École de Pharmacie	50	»
Etrennes au facteur	10	»
Remboursements d'affranchissements et frais divers :		
A M. Béhal	305	»
A M. Sandoz :		
Convocations et dépenses diverses	394	70
Frais de recouvrement	226	85
A M. Petit : Frais divers	92	»
Jetons aux collaborateurs	495	»
Rédaction du *Bulletin*	9 262	40
Payé à M. Freundler (Table annuelle 1902)	1 350	»
— M. Schneider (Table décennale, 3e série, solde)	450	»
— M. Freundler (Table décennale)	300	»
Abonnements *pour les rédacteurs* aux journaux	131	55
— au *Journal de Pharmacie et de Chimie*	15	»
— au *Deutsche Chemische*	66	25
Conférences	600	»
Factures :		
Millot et Antoine	563	15
Hermann	218	15
Duseaux	45	»
Antoine	80	»
Belloir	166	50
Vialfont	32	»
Gauthier-Villars	233	»
Quesnel	221	25
Lahure	4	»
Paul Dupont	41	50
A reporter	22 145	50

	fr. c
Report.....	22 145 50

Compte Masson :

La Société chimique a publié, en 1903, 187 feuilles ainsi réparties :

	feuilles.
Mémoires.....	78
Travaux étrangers.....	84
Liste des membres.....	2 1/2
Conférence Auger.....	1 3/4
— Kostanecki.....	2 1/2
— Kossel.....	1 1/4
— Simon.....	1 1/4
Notice Hautefeuille.....	1 1/4
Rapport de la Commission des finances.	1/2
Titres et tables 1902.....	14
Total.....	187

Composition, tirage, corrections, papier et façonnage à forfait des 150 premières feuilles à 113 fr.....	16 950 »
37 feuilles supplémentaires à 90 fr.....	3 330 »

Tirages à part des Conférences :

Kostanecki, 100 ex. avec couverture spéciale.....	43 05
Auger, id.....	32 80
Kossel, id.....	31 30
Simon, id.....	32 85
Notice Hautefeuille, id.....	27 05
Suppressions de composition (nos 2, 3, 6, 12, 14, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 23, 24).....	54 60
Composition, papier et tirage de 4 pages d'annonces dans 21 cahiers.....	462 »
Reproduction de 3 figures (nos 8, 16, 17, 18, 19).....	11 90
Distribution et affranchissement du *Bulletin* et convocations aux membres.....	2 426 85
Frais de manutention et d'emballage de 115 exemplaires du 2e fascicule du tome 3 de la *Table de la Société chimique*.....	16 25
33 colis postaux parisiens pour l'envoi de ladite table.	8 25
350 firmes Masson et Cie pour les volumes des *Conférences*.....	3 50
A reporter.....	45 575 90

	fr.	c.
Report.....	45 575	93

Dépenses extraordinaires.

Prix de chimie organique M. Tiffeneau.....	500	»
Facture Renouard, impression des conférences.....	1 571	15
— Paul Dupont, impression de la table décennale (solde).....	7 150	50
Achat de 9 obligations P.-L.-M., fusion ancienne....	4 041	05
Excédent de l'année 1903.....	5 079	87
TOTAL des dépenses et de l'excédent.....	63 918	50

Compte matières.

VOLUMES RESTANT EN DÉPÔT CHEZ M. MASSON.

	Année 1899.	Année 1900.	Année 1901.	Année 1902.
Il restait.....	134	128	143	116
Gratis et membres.....	»	2	2	6
Vendu.....	»	2	2	11
Il reste.....	134	124	139	99

TABLES.

	1re série.	2e série.	3e série.
Il restait.....	306	799	846
Vendu.....	2	8	19
Il reste.....	304	791	827

CONFÉRENCES.

	1887 à 1888.	1889 à 1892.	1893 à 1900
Reçu.....	10	14	350
Gratis.....	»	»	2
Vendu.....	»	»	2
Il reste.....	10	14	346

Compte de jetons.

En caisse au 1er janvier 1903.....	8
Reçu des membres en 1903.....	878
— de M. Petit.....	600
TOTAL.....	1486
Remis aux membres en 1903.....	949
En caisse au 1er janvier 1904.....	537

Médailles argent Nicolas Leblanc.

Il restait au 1er janvier 1903.....	1
Distribué en 1903.....	1
Reste en caisse.....	3

Portefeuille de la Société.

La Société possède :

380 obligations du Chemin de fer de P.-L.-M. (dont 21 au porteur).
82 — — d'Orléans.
141 — — de l'Est.

1,680 francs de rente 3 0/0.

Plus 303 millimes de rente,

et en nue propriété :

1,200 francs de rente 3 0/0 (Legs Rigout).

La Société possède en outre :

2 actions Hôtel des Sociétés savantes.

Ces titres sont déposés au Comptoir d'escompte

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 24 JUIN 1904.

Présidence de M. HALLER, *président.*

Le procès-verbal est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres non résidents :

M. MEYER (Charles), 159, rue Vendôme, à Lyon;

M. HUOT, chimiste essayeur du commerce, 38, rue Emile-Renouf, au Havre.

Sont proposés pour être membres non résidents :

M. LABBÉ, interne à l'hôpital de Vaucluse, Épinay-sur-Orge, présenté par MM. BÉHAL et VALEUR;

M. le Dr LITTERER (Gustave), 27, rue Caumartin, à Paris, présenté par MM. DUPONT et CHARABOT;

M. RŒDERER, élève à l'Institut chimique de Nancy, présenté par MM. HALLER et GUNTZ;

M. CATEL (Jules), préparateur à l'Institut chimique de Nancy, présenté par MM. HALLER et GUNTZ.

La Société a reçu pour la bibliothèque :

La *Revue générale de chimie pure et appliquée*, de Jaubert;
Les *Annales de la brasserie et de la distillerie*, de Fernbach;
La *Revue médico-pharmaceutique*, de Pierre Apéry;
Arkiv fur kemi mineralogi och geologi;

M. FOURNEAU, 7, rue Le Goff, a déposé un pli cacheté à la date du 9 juin.

M. Marcel COULERU, chimiste à Vallorbes, a envoyé un pli cacheté à la date du 22 juin 1904.

M. Haller présente à la Société un livre de M. Pervinquière *sur le microscope polarisant*. Cet ouvrage sera particulièrement utile aux chimistes s'occupant de cristallographie.

M. Brenans en faisant réagir le chlorure d'iode sur la *métanitraniline*, a obtenu à la fois une *nitraniline monoiodée* et deux *nitranilines diiodées* isomères.

La *nitraniline monoiodée* crist. en aig. jaunes, f. à 160°5 (corr.), c'est l'isomère nouveau NH^2-C^6H^3I-NO^2 1.6.3, car elle a été transformée en *nitrobenzène iodé* NO^2-C^6H^4-I 1.4 par substitution de l'H au groupe NH^2.

Une des *nitranilines diiodées* NH^2-$C^6H^2I^2$-NO^2 crist. en tables appartenant au système clinorhombique, fus. à 125° (corr.). En substituant dans cette base l'H au groupement NH^2, l'auteur a obtenu un *nitrobenzène* NO^2-$C^6H^3I^2$, corps nouveau, crist. en prismes quadratiques, fus. à 114° (corr.). Ce dernier a donné par réduction une *aniline diiodée* nouvelle NH^2-C^6H^3=I^2, crist. en aig. incolores, f. à 122° (corr.) qui a été transformée en *phénol diiodé* OH-C^6H^3=I^2 1.2.6 connu (1).

La constitution de ce *diiodophénol*, déjà établie par l'auteur, fixe celle de chacun des composés précédents : la *diiodoaniline* est l'isomère NH^2-C^6H^3=I^2 1.2.6, le *nitrodiiodobenzène* NO^2-C^6H^3=I^2 1.2.6 et la *nitraniline* l'isomère NH^2-$C^6H^2I^2$-NO^2 1.2.4.3.

L'*amide acétique* $(CH^3$-$CO)^2$=N-C^6H^3=I^2 1.2.6 crist. en aig. prism. inc. f. à 147° (corr.).

La seconde *nitraniline diiodée*, déjà obtenue par MM. Michael et Norton (2), crist. en aig. jaunes, fus. à 149° (corr.). Elle constitue, comme l'avaient pensé ces savants, l'isomère

NH^2-$C^6H^2I^2$-NO^2 1.2.6.3.

Cette base a été transformée en *nitrobenzène diiodé* NO^2-C^6H^3=I^2, crist. en paillettes jaunes f. à 101° (corr.); ce dernier a été changé en *aniline diiodée* NH^2-C^6H^3=I^2 1.2.4 déjà connue (3). De plus cette *aniline diiodée* a fourni le *phénol diiodé* OH-C^6H^3=I^2 1.2.4 également connu (4).

Le *nitrobenzène diiodé* obtenu est donc l'isomère nouveau $NO^2C^6H^3$=I^2 1.2.4. Le composé, fusible à 164° auquel Kœrner a

(1) *Bull. Soc. chim.*, t. **27**, p. 398.
(2) *D. ch. G.*, t. **11**, p. 112.
(3) *Ibid.*
(4) *Bull. Soc. chim.*, t. **25**, p. 629.
(5) *Jahresb.*, 1875, p. 325.

a donné cette constitution est en réalité un *dinitrobenzène diiodé* $I^2=C^6H^2=(NO^2)^2$ 1.3.4?...

L'*amide acétique* $(CH^3\text{-}CO)^2=N\text{-}C^6H^3=I^2$ 1.2.4 cryst. en aig. inc. f. à 93°.

MM. Hollard et Bertiaux ont fait usage des sels *complexes* pour les séparations électrolytiques de quelques métaux; les métaux qui doivent rester dans le bain étant engagés dans des ions complexes.

Ils ont ainsi effectué la séparation du cuivre d'avec l'arsenic, ce dernier étant maintenu à l'état d'ions AsO^4. Ils ont également effectué la séparation du nickel et du zinc, ce dernier étant à l'état d'ions complexes $(NO^2)^4Zn$.

M. Hollard rappelle que l'addition de cyanure de potassium à la solution dans le sulfhydrate de sodium de Sb, Sn et Cu a été indiquée par lui, bien avant la note de M. Arthur Fischer, pour la séparation de Sb. — Dans cette séparation Cu et Sn sont à l'état de sels complexes.

M. Nicloux communique une note de MM. Urbain, Saugon et Feige *sur la saponification de l'huile de coprah industrielle par le cytoplasma.*

M. Auger a obtenu, par réduction de l'acide méthylarsénique, au moyen de l'acide hypophosphoreux, une huile jaune, insoluble dans l'eau, le méthylarsenic $(CH^3As)^4$. Ce composé, traité par HCl gazeux ou en solution, fournit une poudre brun noir de méthylarsenic polymérisé. La réduction de l'acide éthylarsénique fournit de même l'éthylarsenic.

M. Hanriot communique une note de M. Effront *sur l'influence activante de certains acides amidés sur l'amylase.*

Société chimique de Paris. — Section de Lille.

SÉANCE DU 16 DÉCEMBRE 1903.

Présidence de M. Kolb, *président.*

M. Lemoult fait une communication sur une nouvelle méthode simplifiée pour le calcul des chaleurs de combustion des carbures

organiques et de leurs dérivés oxygénés; il rappelle le principe de la méthode de calcul qu'il a imaginée pour évaluer théoriquement les chaleurs de combustion, et cite quelques-uns des résultats obtenus, dans les diverses fonctions organiques en totalisant les appoints dus aux « groupes élémentaires » et aux « groupes fonctionnels ». Reprenant les formules établies antérieurement pour les carbures, formules très différentes suivant qu'on s'occupe de carbures acycliques ou de corps cycliques, M. Lemoult montre qu'on peut les ramener à une seule :

$$z = 102x + \frac{55}{2}y. \qquad (1)$$

en désignant par z la chaleur de combustion du carbure, C^xH^y.

La formule (1), valable pour les carbures saturés s'applique aux composés non saturés, éthyléniques, acétyléniques, etc., en y ajoutant un terme correctif k dont la valeur est de 28^{Cal} pour une double liaison, et de 57^{Cal} pour une triple liaison.

Passant ensuite aux composés oxygénés, alcools, éthers, aldéhydes, cétones, etc., et considérant ces corps comme partiellement brûlés, l'auteur représente leur chaleur de combustion par la formule (1) modifiée par un terme correctif φ qu'on retranche et qui varie suivant l'importance de la combustion subie par le carbure, c'est-à-dire suivant la fonction que ce corps a acquise en s'enrichissant de un ou plusieurs atomes d'oxygène. On peut, en effet, pour chaque fonction, trouver une valeur de φ satisfaisante, par exemple $\varphi = 45^{Cal}$ pour les alcools primaires et secondaires; $\varphi = 33^{Cal}$ pour les éthers oxydes; $\varphi = \frac{106^{Cal}}{2}$ pour les acides, etc. Si un corps présente plusieurs fonctions différentes ou identiques simultanées, chacune d'elles intervient avec sa valeur propre dans le calcul total; de sorte que si un corps contient p atomes d'oxygène : $C^xH^yO^p$ sa chaleur de combustion sera :

$$z = 102x + \frac{55}{2}y - \Sigma p\varphi. \qquad (2)$$

On pourra donc, étant connue par l'expérience cette chaleur de combustion et la formule du corps, tirer de la valeur $\Sigma p\varphi$ des indications précieuses relatives aux fonctions du corps; la thermochimie apporte ainsi son concours dans la détermination des formules de constitution.

Si le corps envisagé contient des liaisons multiples, il faut

encore introduire un terme correctif k' analogue à k et qui, en général, est donné par $k' = k - 12^{Cal}$.

L'auteur donne un certain nombre d'exemples, choisis dans les corps de toutes les fonctions et dans les corps à fonctions multiples. Dans l'ensemble, sur 460 cas, il y en a :

68 soit 15 % où l'approximation est inférieure à 1/100.
98 soit 21 % où l'approximation est comprise entre 1/100 et 1/200.
294 soit 64 % où l'approximation est supérieure à 1/200.

En terminant, M. Lemoult indique les conclusions qui résultent de ce travail, relativement à la structure des composés organiques et à l'isolement thermique des atomes, puis relativement à la chaleur de volatilisation du carbone, puis enfin au sujet de la chaleur de formation des molécules de carbone et d'hydrogène à partir de leurs atomes.

M. Lemoult fait une communication sur quelques cas de réduction du trichlorure de phosphore, avec mise en liberté de phosphore. Dans le but de généraliser les résultats obtenus par lui en faisant réagir le pentachlorure de phosphore sur l'aniline bouillante et qui l'ont conduit à l'obtention du chlorhydrate d'une nouvelle base dont il a décrit les propriétés et les dérivés dans la séance de juin 1903, M. Lemoult a été amené à faire réagir à haute température le PCl^3 sur l'aniline. Cette réaction a été étudiée déjà par Tait, mais les résultats qu'il a fait connaître ont été contredits par Jackson et Mencke : ceux-ci, à leur tour, ont obtenu dans l'action des deux réactifs un composé qui, en présence d'eau ou d'alcool, leur a donné un corps qu'ils estiment être :

$$P\begin{cases} OH \\ (NHC^6H^5)^2 \end{cases}.$$

Si la réaction est continuée, il se forme : 1° un composé rouge orangé sur la nature duquel les auteurs ne paraissent pas fixés; 2° un autre corps fondant à 208° auquel ils assignent des formules assez complexes en P^4 et P^3; 3° des corps qui leur paraissent être des exceptions et qui, formés en faible quantité, n'ont pas été étudiés et sont seulement mentionnés. En somme, si on juge par les produits décrits, le sens de la réaction paraît avoir échappé à MM. Jackson et Mencke. Le PCl^3 et l'aniline dilués tous deux dans C^6H^6 donnent une réaction très vive; après élimination de C^6H^6, on a un liquide clair, limpide, incolore, constitué en grande partie par l'aniline excédente. Si on le chauffe, on y voit apparaître dès

130° un précipité extrêmement léger, rouge, qui augmente peu à peu; après quelques jours de chauffe, l'opération est arrêtée. La masse, d'abord traitée par l'eau acide, puis reprise par l'alcool, laisse comme résidu cette substance rouge orangé; il n'a pas été possible jusqu'ici d'affirmer que c'est du P rouge, car elle titre seulement 85 0/0 de phosphore, mais chauffée, elle donne, sans aucun dégagement gazeux, et en laissant seulement un faible résidu, du phosphore blanc, très bien caractérisé.

La solution alcoolique coulée dans l'eau acide pour éliminer ce qui reste d'aniline et de chlorhydrate de cette base donne un résidu duquel on a pu extraire :

1° Un corps non chloré, mais phosphoré, fondant à 212°, cristallisant sous deux formes différentes, très soluble dans l'alcool et qui est la phénylamide de l'acide o.-phosphorique $P\leqslant^{O}_{(NHC^6H^5)^3}$;

2° Un corps chloré très difficilement soluble en alcool, précipité par l'acide sulfurique et dont l'analyse a montré qu'il est formé de $(NHC^6H^5)^4{=}P\text{-}Cl$;

3° Une quantité très appréciable de diphénylamine.

Les deux premiers de ces corps étant justement ceux qu'on trouve dans l'action de PCl^5 sur l'aniline, tout se passe comme si le trichlorure de phosphore s'était réduit après l'équation $5PCl^3 = 3PCl^5 + P^2$.

En réalité, le phénomène est sans doute beaucoup plus complexe comme le montrent la formation de diphénylamine et l'existence dans le composé orangé d'une partie non volatile, mais le sens de la réaction se trouve bien défini par l'obtention de $P\leqslant^{O}_{(NHC^6H^5)^3}$ et $PCl(NHC^6H^5)^4$: une partie notable du PCl^5 se comporte comme si elle était préalablement transformée en PCl^3.

M. Lemoult se propose de continuer l'étude de cette réaction et surtout du mécanisme de cette transformation.

SÉANCE DU 26 FÉVRIER 1904.

Présidence de M. Buisine, *vice-président.*

Lecture est donnée du procès-verbal de la dernière séance.

Sont présentés comme membres nouveaux adhérant à la section de Lille : MM. Godfrin, professeur agrégé des sciences physiques

au lycée Faidherbe; Boulez, chimiste des établissements Maubert, tous deux présentés par MM. Buisine et Lemoult.

M. Lambling expose en son nom et en celui de M. Donzé leurs recherches sur l'importance et la composition du « non dosé organique », c'est-à-dire des matières extratives de l'urine normale.

Dans 13 urines normales provenant de sujets âgés de 4 à 56 ans, le poids des matières extractives (c'est-à-dire la différence entre le poids des matières organiques totales d'une part, et celui de l'urée, acide urique, corps xanthiques, créatinine et ammoniaque, d'autre part) a varié en valeur absolue de 5gr,15 à 15gr,3 (moyenne 10gr,2) et en valeur relative de 18,9 a 36,7 0/0 du poids total des matières organiques.

La moyenne générale de 21 analyses réunies jusqu'à présent indique que l'urine normale contient en moyenne 10 gr. de matières extractives, soit 20 0/0 du poids total des matières organiques.

On voit donc qu'une analyse d'urine, plus complète que celles que l'on pratique habituellement, néglige en moyenne le *quart du poids total des matières organiques*.

En dosant dans ces urines le carbone total, et en retranchant de ce résultat le carbone des matières organiques dosées, on constate que 26 à 43 0/0 (en moyenne 37 0/0) du carbone total restent engagés dans les matières extractives, tandis que le dosage de l'azote montre que ces matières ne retiennent que 2,6 à 10 0/0 de l'azote total.

M. Lambling, au sujet du dosage du C dans les corps qu'il a examinés, décrit la méthode de Desgrez, la modification qu'il y a apportée en remplaçant l'acide chromique par le bichromate de K, et les résultats concordants qu'il a obtenus en opérant sur quelques substances bien définies comme l'acide urique, la créatinine, etc.

M. Lemoult demande à ajouter quelques mots relatifs à l'étude des produits de l'action du PCl^3 sur l'aniline; il a pu, en effet, isoler parmi eux, dans une opération où la durée de chauffe a été réduite à une 1/2 heure, du phosphore blanc caractérisé par son point de fusion, sa surfusion facile, sa dissolution dans les alcalis et dans l'acide nitrique, et son inflammation spontanée à l'air.

Société chimique de Paris. — Section de Lyon.

SÉANCE DU 10 JUIN 1904.

Présidence de M. BARBIER.

MM. PH. BARBIER et V. GRIGNARD, dans l'espoir de stabiliser l'enchaînement du pinène, ont essayé de passer du chlorhydrate de pinène cristallisé à l'alcool correspondant par oxydation du magnésien $C^{10}H^{17}MgCl$.

Cet alcool ne pouvait être purifié par distillation fractionnée, par suite de la présence d'une importante quantité de chlorhydrate de pinène non transformé; il a été isolé sous forme de succinate acide suivant la méthode indiquée par M. Haller. Il bout alors à 212-213 (corr.), cristallise dans la ligroïne légère en lames hexagonales fusibles à 205° et donne une phényluréthane fusible à 137-138°, tous ces caractères l'identifient avec le bornéol. Il s'est donc produit le même phénomène de transposition que dans les autres procédés d'hydratation du pinène; cette transposition ne s'est pas d'ailleurs produite au moment de l'éthérification par l'acide succinique, mais auparavant, car une petite quantité d'alcool, isolée directement, s'est montré absolument identique à celui régénéré de son éther succinique. Ce bornéol ne présente qu'un très faible pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = -1°6'$, déterminé dans le toluène, à la concentration d'à peu près 1 molécule par litre.

Comme produits accessoires de cette opération, les auteurs ont obtenu, à coté d'une forte proportion de camphène, une très faible quantité d'un hydrure de dicamphène ($C^{10}H^{17})^2$, bouillant à 179° sous 14 mm. et fusible à 82-83° qui s'est formé vraisemblablement, d'après la réaction secondaire connue, en même temps que l'organomagnésien.

Les auteurs poursuivent cette recherche en vue d'arriver à éviter la transposition observée.

MM. PH. BARBIER et V. GRIGNARD ont reconnu que les aptitudes réactionnelles des halogénures d'allyle se manifestent encore très nettement dans leur action sur les combinaisons magnésiennes. Tandis que les dérivés halogénés des hydrocarbures saturés, étudiés par Houben, ne se copulent qu'après l'élimination de l'éther, à une

température voisine de 100° ou même sensiblement supérieure, le bromure et l'iodure d'allyle, qui ont été seuls examinés, réagissent violemment à froid sur les solutions éthérées des combinaisons organomagnésiennes en donnant :

$$CH^2=CH-CH^2\boxed{X + X'Mg}R = MgXX' + R-CH^2-CH=CH^2.$$

L'application de cette méthode a déjà permis d'obtenir avec de bons rendements (environ 60 0/0) les composés suivants :

1° Le méthyl-2 heptène-6, par l'action de C^3H^5Br sur $i\text{-}C^5H^{11}MgBr$, liquide mobile, d'odeur douce, analogue à celle des hydrocarbures de cette série qui bout à 110° sous 750 mm. : $d_0 = 0,7294$, $d_{14,5} = 0,71845$, $n = 1,41067$;

2° L'allylbenzène, $C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CH = CH^2$. par l'action du bromure ou de l'iodure d'allyle sur C^6H^5MgBr. Cet hydrocarbure était déjà connu, mais sa préparation était restée jusqu'à présent très pénible. Il bout à 158-159°. $d_{14,5} = 0,9018$, $n_D = 1,52002$.

Par ébullition sur le potassium, il se polymérise partiellement et le reste s'isomérise en propénylbenzène $C^6H^5.CH=CH\text{-}CH^3$ bouillant à 173-175°, sous 750 mm.

$$d^{15} = 0,9188, \qquad n_D = 1,54780.$$

3° L'estragol, par l'action de C^3H^5Br sur le magnésien du parabromanisol. Ce composé a été complètement identifié par sa transformation en anéthol, au moyen de la potasse alcoolique, suivant les indications de Grimaux.

Les auteurs continuent l'étude de cette méthode et se proposent, en particulier de l'étendre à la série de naphtalène.

M. Pierron, dans le but d'obtenir la cyanamide correspondant à l'orthophénylènediamine, a fait agir sur celle-ci le bromure de cyanogène : la base pulvérisée finement (1 mol.) a été mise en suspension dans l'eau, à laquelle une solution aqueuse du bromure de cyanogène (1 mol.) a été ensuite mélangée. Le tout a été agité jusqu'à disparition de l'odeur de bromure de cyanogène. La base s'est entièrement dissoute. De la potasse (un peu plus de 1 mol.) a été ajoutée, puis on a saturé de sel marin. Des paillettes peu colorées en rose ou jaune se séparent : recristallisées dans l'eau bouillante, elles fondent à 221-222°, solubles dans l'alcool, peu dans l'éther et le benzène.

Leur composition correspond à $C^7H^7N^3$, formule brute de l'orthoamidophénylcyanamide; mais elles sont insolubles dans les alcalis

et ne s'hydratent pas par ébullition même prolongée avec HCl concentré; ce corps n'est donc pas une cyanamide.

Il a un caractère basique marqué. Un sulfate $(C^7H^7N^3)^2SO^4H^2$, un chlorhydrate $C^7H^7N^3.HCl$ ont pu être isolés; ce dernier est déliquescent et fond vers 200°.

Constitution. — La baryte caustique le transforme par chauffage à 180° en tube scellé en ammoniaque et orthophénylène-urée fusible à 307-308° $C^6H^4\langle^{NH}_{NH}\rangle CO$. Cette réaction permet de lui attribuer la formule $C^6H^4\langle^{NH}_{NH}\rangle C=NH$. Ce serait l'orthophénylène guanidine.

Sa formation s'expliquerait par la cyanuration d'un des groupes NH de la phénylènediamine, et transposition immédiate de l'amidocyanamide formée.

$$C^6H^4\langle^{NH\text{-}C\equiv N}_{NH^2} \rightarrow C^6H^4\langle^{NH}_{NH}\rangle C=NH.$$

Cette transposition rappelle exactement la préparation des guanidines et M. Pierron a pu constater d'autre part une fermeture de chaîne analogue en faisant agir dans les mêmes conditions le bromure de cyanogène sur l'orthoamidophénol, ce qui conduit au corps que Bendix nomme l'isoorthophénylèneurée fusible à 129°.

$$C^6H^4\langle^{NH^2}_{OH} + BrCN = HBr + C^6H^4\langle^{NHCN}_{OH} \rightarrow C^6H^4\langle^{NH}_{O}\rangle C=NH$$

Action de l'acide azoteux. — En solution chlorhydrique, l'orthophénylène guanidine est attaquée par l'acide azoteux même à froid en dégageant de l'azote et se transformant en orthophénylèneurée. Cette action est explicable en lui attribuant la formule isomère

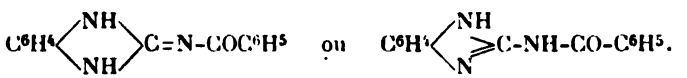
$$C^6H^4\langle^{NH}_{N}\rangle C\text{-}NH^2.$$

dont NH^2 serait remplacée par OH sous l'influence de l'acide azoteux :

$$C^6H^4\langle^{NH}_{N}\rangle C\text{-}OH \rightarrow C^6H^4\langle^{NH}_{NH}\rangle CO.$$

Cette orthophénylèneurée $C^6H^3\langle^{NH}_{NH}\rangle CO$ a des propriétés électronégatives faibles, se dissout facilement dans les alcalis, et se précipite par les acides.

Dérivé benzoylé. — En faisant agir à l'ébullition en solution benzénique du chlorure de benzoyle en défaut sur l'o.-phénylène-guanidine, on obtient un dérivé monobenzoylé fusible à 235° après recristallisation dans l'alcool : aiguilles peu solubles dans le benzène et l'éther, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et dans les alcalis. Ce corps étant insensible à l'action de l'acide azoteux, il est probable que le groupe benzoyle y est substitué sur l'atome d'azote de la phénylène guanidine que déplace l'acide azoteux; ce serait donc



Enfin M. Pierron croit avoir constaté que la phénylèneguanidine, et de même, la diphénylguanidine symétrique, se copulent avec le chlorure de diazobenzène, en donnant des composés ayant les propriétés des diazoamidés; mais le peu de stabilité des produits isolés ne lui a pas permis jusqu'ici d'en compléter l'étude.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 158. — Sur le dosage volumétrique de l'azote nitrique par le protosulfate de fer; par M. G. BAILHACHE.

Depuis que Pelouze a utilisé l'action de l'acide azotique sur le protochlorure de fer pour le dosage de l'azote nitrique, de nombreux chimistes se sont attachés à rendre ce procédé plus exact qu'il ne l'était primitivement. Je m'en suis occupé à mon tour en 1885, lors de la fondation du laboratoire agronomique de Seine-et-Oise, et j'ai proposé en 1889, de substituer le sulfate de fer au protochlorure (1). M'inspirant des modifications indiquées par Frésénius qui conseille d'opérer dans l'acide carbonique, j'ai de plus employé une solution saturée de bicarbonate de soude s'écoulant dans la liqueur acide, pour produire ce gaz en remplacement d'un appareil générateur. La longue pratique de cette méthode m'a permis d'y apporter quelques améliorations qui en facilitent l'exécution et que je vais décrire brièvement.

(1) *Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. 2, p. 9.

On opérait primitivement dans un matras jaugé de 250 cc. sur lequel s'ajustait un bouchon de caoutchouc portant d'une part un entonnoir à robinet dont la tige descendait à 1 centimètre du fond du ballon, et d'autre part un simple tube de 5 à 6 cent. affleurant au bouchon et effilé à sa partie supérieure. Il arrivait quelquefois que par suite d'une ébullition prolongée, la liqueur se concentrait au point de déposer des cristaux de persulfate de fer, qui entravaient vers la fin, la marche de l'analyse.

Pour obvier à cet inconvénient on remplaça d'abord le tube effilé par un serpentin de verre décrivant 5 spires complètes autour de la tige de l'entonnoir à robinet.

Ce dispositif amenait une condensation des vapeurs qui obviait bien à l'accident que je viens de signaler, mais il se produisait des rentrées d'air plus facilement que par l'effilure primitive.

Pour y remédier j'ai fait souder à l'extrémité supérieure de la dernière spire un petit tube de 3 à 4 milligr. de diamètre, qui descend par une brusque courbure de 7 à 8 cent. le long du serpentin. Il se recourbe alors une seconde fois et se termine par un petit entonnoir en verre soufflé dans lequel on met un peu de mercure.

Le dégagement des gaz se produit très aisément par cet orifice, la pression à la sortie n'étant que de quelques millimètres, tandis que les rentrées d'air ne pourraient avoir lieu, que s'il s'établissait dans l'appareil un vide supérieur à 7 cent. de mercure.

Cette première modification en a imposé une seconde, le liquide ne se concentrant plus par l'ébullition, on a dû porter de 25 à 30 cc. la quantité d'acide sulfurique à employer pour chaque dosage. La liqueur titrée est composée de :

Protosulfate de fer	110gr
Acide sulfurique concentré.....	75cc

(Pour un volume de 1000cc).

Voici comment on opère : On introduit dans le ballon disposé sur un bain de sable, 50 cc. de la liqueur titrée de protosulfate de fer et 30 cc. (1) d'acide sulfurique, on met en place le bouchon portant l'entonnoir à robinet et le serpentin. On verse dans l'entonnoir 20 cc. d'une solution saturée de bicarbonate de soude que l'on fait écouler lentement pendant le temps que le liquide met à

(1) Je préfère ajouter ces 30 cc. de SO^4H^2 au moment d'opérer, plutôt que de les incorporer à la liqueur titrée. On profite ainsi de l'élévation de température provoquée par cette addition, ce qui permet d'arriver plus rapidement à l'ébullition.

bouillir. Puis on introduit 10 cc. de la solution nitrique soumise à l'analyse (1). On ferme le robinet avant que l'entonnoir ne soit complètement vide.

Puis quand tout dégagement gazeux a cessé, on verse par 2 fois 5 cc. de la même solution de bicarbonate de soude pour laver l'appareil.

La petite boule de sûreté simplifie beaucoup le réglage du robinet et permet d'éviter absolument toute rentrée d'air.

L'opération terminée le ballon est rempli d'eau distillée bouillante et bouché avec soin. On laisse refroidir et l'on complète le volume.

On peut évidemment pour le titrage opérer sur la totalité du liquide, cependant dans la pratique courante on en prélève 200 cc. sur les 250, de façon à pouvoir revenir en arrière, si l'on avait dépassé; c'est un avantage qui vaut bien une mesure de volume de plus.

Pour titrer le protosulfate de fer, la liqueur de permanganate de potassium peut être utilisée avec une grande précision; si j'ai donné la préférence à une solution de bichromate renfermant $17^{gr},85$ de ce sel au litre, c'est que cette dernière est d'une conservation plus facile, et que ce procédé est regardé par Frésénius comme d'une grande exactitude, l'essai à la touche avec le ferrocyanure de potassium étant d'une extrême sensibilité.

Cette méthode très suffisamment exacte pour le titrage des sels et engrais du commerce, ne saurait rivaliser avec celle de Schlœsing, qui est restée la plus parfaite de toutes. Si nous avons renoncé à cette dernière, c'est que l'on doit tenir compte de la rapidité d'exécution, qui est un facteur d'une importance capitale : le contrôle des engrais ne pouvant être efficace, qu'autant qu'il intervient au moment du marché, c'est-à-dire dans un délai très-court.

C'est pour ce motif que des méthodes de premier ordre ne peuvent être employées dans la pratique journalière, je citerai comme exemple, le dosage de l'azote en volume de Dumas, auquel on préfère le procédé à la chaux sodée ou celui plus récent de Kjeldahl.

Depuis plus de 15 ans que cette méthode est en usage à la station agronomique de Seine-et-Oise elle a rendu les plus grands services. Elle a permis d'exercer un actif contrôle sur la vente des

1) Obtenue en dissolvant dans 100 cc. d'eau 5 gr. du nitrate de soude ou de l'engrais nitrique à analyser. Cette façon d'opérer est plus exacte que d'en peser $0^{gr},500$, vu le manque d'homogénéité des sels et engrais du commerce.

nitrates de soude, dont le marché s'est trouvé moralisé dans le département, au grand profit des cultivateurs.

Monsieur Débourdeaux dans une critique (1) qu'il a faite de ce procédé, propose un nouveau dispositif pour en faciliter l'exécution.

Il consiste dans l'emploi d'un appareil à acide carbonique et d'un réfrigérant. C'est, justement cette complication que nous avons cherché à éviter, et si sa manière d'opérer est excellente pour des dosages isolés, nous lui préférons la nôtre dans le cas d'analyses nombreuses à terminer en peu de temps.

Ce sont ces difficultés d'exécution qui l'ont engagé à chercher une nouvelle méthode de dosage volumétrique de l'azote nitrique.

Il a eu l'heureuse idée d'utiliser l'action oxydante de l'acide nitrique sur l'acide oxalique en présence du sulfate de manganèse signalée par M. Villiers.

En opérant dans une liqueur renfermant 11 à 14 cc. d'acide sulfurique pour un volume de 100 cc., il se produit un dégagement de protoxyde d'azote. L'acide oxalique restant est exactement titré par le permanganate de potassium. Les résultats qu'il a obtenus sont des plus satisfaisants. Cependant l'auteur signale l'action nuisible des chlorures et conseille de les éliminer par l'argent.

Je crois en effet qu'il serait nécessaire de le faire pour utiliser cette réaction pour l'essai des nitrates commerciaux, car en admettant avec M. Débourdeaux, que les petites quantités de chlorure qu'ils contiennent toujours, soient sans influence sur le résultat, il ne faut pas oublier que c'est avec le sel marin qu'ils sont falsifiés le plus généralement, et dans ce cas la proportion de chlorure peut s'élever à un taux qui fausserait certainement l'analyse.

Cette opération préalable complique le dosage d'une fâcheuse façon, et ne saurait s'appliquer qu'à un petit nombre d'échantillons.

Ces considérations qui n'enlèvent rien au mérite du procédé de M. Débourdeaux, imposent cependant une certaine réserve, et paraissent justifier, de s'en tenir prudemment pour l'instant, à la méthode au protosulfate de fer, dont l'exécution est rendue plus sûre et plus facile, soit que l'on adopte le dispositif que j'indique dans cette note, soit même que l'on utilise les modifications proposées par M. Débourdeaux.

(1) *Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. 31, p. 1.

N° 159. — Préparation des éthers nitroacétiques; par MM. L. BOUVEAULT et A. WAHL.

Nous avons montré il y a déjà un certain temps (1), que le nitroacétate d'éthyle s'obtient par suite du dédoublement inattendu de l'α-nitrodiméthylacrylate d'éthyle sous l'influence de l'ammoniaque.

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>\!C=C(NO^2)\text{-}COOC^2H^5 + H^2O = \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>\!CO + CH^2(NO^2)\text{-}CO^2C^2H^5.$$

Cette réaction donne d'excellents rendements; elle ne conviendrait cependant pas pour la préparation d'une grande quantité d'éther nitroacétique car elle exige une série de manipulations assez longue.

Nous proposant de faire une étude complète des éthers nitroacétiques inconnus jusque-là, nous avons d'abord dû chercher une méthode qui en rende la préparation commode. La résolution de ce problème nous a occupés, d'une façon intermittente il est vrai, depuis 1901, et nous ne sommes arrivés au but que nous nous proposions qu'après une longue série d'essais dont il est bon de dire quelques mots.

L'un de nous (2) a déjà montré que la saponification partielle de l'éther nitromalonique par la potasse bouillante, fournit du nitroacétate d'éthyle.

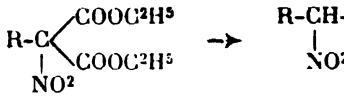
$$CH(NO^2)\!<\!\begin{matrix} COOC^2H^5 \\ COOC^2C^5 \end{matrix} + NOH = C^2H^5OH + CO^2 + CH^2(NO^2)\text{-}COOC^2H^5.$$

Le rendement dans cette réaction est très faible par suite de l'action destructive des alcalis à chaud. Nous avons remplacé la potasse aqueuse par des agents alcalins moins énergiques tels que l'eau de baryte, l'ammoniaque, la pyridine dans des conditions très variées; le résultat n'a pas été meilleur.

Le dédoublement du nitromalonate réussit mieux lorsqu'on emploie de l'éthylate de sodium; on évite ainsi l'action nuisible des alcalis libres et on retrouve, à côté d'éther nitroacétique de

(1) Bouveault et Wahl, *Bull. Soc. chim.*, 1901, t. 25, p. 810.
(2) Wahl, *Bull. Soc. chim.*, 1901, t. 25, p. 928.

l'éther nitromalonique inaltéré. Ce procédé vient d'être employé par M. Ulpiani (1) à la préparation des éthers α nitrés.



M. Franchimont (2), avait d'ailleurs déjà constaté que le nitrométhylmalonate de méthyle se transforme à chaud en le nitropropionate correspondant.

Les résultats fournis par la saponification partielle de l'éther nitromalonique ne nous ayant pas entièrement satisfaits nous avons alors dirigé nos recherches d'un autre côté.

MM. Bouveault et Bongert (3), en effectuant la nitration de l'éther acétylacétique, ont obtenu un dérivé nitré dont la composition répond à un dimère du produit de déshydratation du nitroacétate d'éthyle. Dans cette réaction, il y a élimination d'acide acétique et formation de *bisanhydronitroacétate d'éthyle* (4) d'après.

$$2CH^3\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}COOC^2H^5 + 2NO^3H = 2CH^3\text{-}CO^2H + 2H^2O + (CNO\text{-}COOC^2H^5)^2.$$

On pouvait supposer qu'il se forme comme terme intermédiaire de l'éther nitroacétique, que l'acide nitrique déshydrate ensuite. Il semblait dès lors qu'il fût possible d'obtenir le nitroacétate d'éthyle à condition d'empêcher la déshydratation de se produire. Dans cet espoir nous avons effectué la nitration de l'éther acétylacétique à température aussi basse que possible.

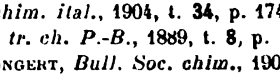
L'acide nitrique fumant ordinaire ne réagissant pas au-dessous de 25 à 30° C, nous l'avons remplacé par l'acide nitrique *réel* de M. Franchimont, auquel nous avons même ajouté dans certains cas de l'anhydride azotique N^2O^5. Nous avons fait réagir ces acides sur l'éther acétylacétique refroidi soit par du chlorure de méthy

(1) Ulpiani, *Gazz. chim. ital.*, 1904, t. **34**, p. 174.

(2) Franchimont, *R. tr. ch. P.-B.*, 1889, t. **8**, p. 286.

(3) Bouveault et Bongert, *Bull. Soc. chim.*, 1902, t. **27**, p. 1164.

(4) Le composé $(CNO.CO^2C^2H^5)^2$ que nous désignons sous le nom de bisanhydronitroacétate d'éthyle, a déjà été obtenu par un grand nombre de chimistes qui lui ont donné des noms divers. Sa constitution probable étant



c'est comme on le voit le peroxyde de l'éther diisonitrososuccinique, ou encore l'éther N-dioxdiazine-dicarbonique. Pour la bibliographie, voir *loc. cit.* p. 117

bouillant soit par un mélange de neige carbonique et d'acétone et cela sans jamais obtenir d'éther nitroacétique.

Tous ces essais ayant échoué, nous avons alors songé à soumettre à l'action de l'acide nitrique fumant, le malonate acide d'éthyle, espérant que cet éther serait dédoublé dans ces conditions en acide carbonique et acétate d'éthyle naissant susceptible de réagir aussitôt avec l'acide nitrique.

Quand on ajoute lentement 1. p. de malonate acide d'éthyle à 3 p. d'acide nitrique fumant ordinaire, le liquide s'échauffe et l'on constate un dégagement d'acide carbonique. En versant sur de la glace, on obtient une huile lourde que nous avons décrite dans une note aux comptes rendus de l'Académie des sciences (*C. R.*, **t. 136**, p. 159) et que nous avons montré être le *dinitroacétate d'éthyle* formé d'après l'équation.

$$CH^2\begin{<}{COOH}{COOC^2H^5}+2NO^3H=CO^2+2H^2O+CH\begin{<}{NO^2}{NO^2}{COOC^2H^5}.$$

L'étude de ce dérivé n'étant pas complètement achevée, nous décrirons sa préparation détaillée ainsi que ses propriétés dans un mémoire ultérieur.

Tous ces échecs semblaient devoir nous faire renoncer à jamais à l'espoir d'obtenir les éthers nitroacétiques par un procédé de nitration directe. Cependant, une expérience assez simple nous fit entrevoir quelque chance de succès. Contrairement à ce que nous avions cru jusque-là, le nitroacétate d'éthyle est parfaitement stable vis-à-vis de l'acide nitrique même réel. Il s'y dissout et peut être régénéré intégralement sans la moindre altération.

Ceci nous montre qu'il est extrêmement peu vraisemblable que dans nos expériences de nitration de l'éther acétylacétique à basse température, il se forme comme produit intermédiaire ainsi que nous l'avions pensé au début. Le bisanhydronitroacétate d'éthyle qui se forme semble donc provenir d'une réaction différente.

Nous nous sommes alors demandé s'il ne serait pas possible de donner à la réaction une orientation différente, en variant les conditions d'expérience. Nous avions jusque-là épuisé toutes les différentes conditions dans lesquelles la réaction pouvait être faite, sauf une seule : la dilution des corps réagissants.

En opérant en milieu sulfurique concentré, nous avons réussi à obtenir, dans une expérience, une petite quantité de l'éther nitré cherché; mais en voulant répéter la même préparation sur une

plus grande échelle, il nous fut absolument impossible de la reproduire.

En remplaçant l'acide sulfurique par l'acide acétique glacial, le résultat ne fut pas meilleur. Nous avons alors essayé l'anhydride acétique.

C'est ce dernier dissolvant combiné avec l'emploi d'acide nitrique *réel*, qui nous a permis d'arriver enfin à une méthode de préparation facile et rapide du nitroacétate d'éthyle par nitration directe de l'éther acétylacétique. Le mélange d'acide nitrique fumant et d'anhydride acétique a déjà été employé avec succès dans le cas de nitrations dans la série du furfurane par M. Marquis (1). Il semble d'après les recherches de MM. Pictet et Genequand (2) que la dissolution d'acide nitrique fumant dans l'anhydride acétique ne constitue pas un simple mélange, mais bien un anhydride mixte possédant des propriétés nitrantes spéciales.

Préparation du nitroacétate d'éthyle. — La nitration de l'éther acétylacétique au moyen de ce mélange donne des résultats très différents lorsqu'on ne prend pas certaines précautions qu'il est nécessaire d'indiquer de suite. Les proportions des corps réagissants sont à peu de chose près les proportions moléculaires; nous avons observé tout d'abord qu'en laissant tomber lentement l'éther acétylacétique dans le mélange acétonitrique, il se forme surtout du dinitroacétate d'éthyle, du bisanhydronitroacétate d'éthyle et très peu de nitroacétate. Au contraire en répétant l'opération dans l'ordre inverse dans les mêmes conditions de température le rendement en nitroacétate est beaucoup meilleur. La température a une très grande influence sur la réaction, celle-ci est d'autant plus rapide que la température est plus élevée; cependant, au-dessus de 40°, les rendements diminuent de nouveau très vite. De plus, la durée de l'expérience elle-même est un facteur important; les rendements se trouvent abaissés lorsque les réactifs sont en contact pendant un temps trop long.

Pour accélérer l'opération, on ne peut pas laisser tomber l'acide nitrique réel dans l'éther acétylacétique dissous dans l'anhydride acétique, car les rendements sont alors très faibles. Nous nous sommes arrêtés à un moyen terme qui consiste à ajouter à l'éther acétylacétique dissous dans 1/2 mol. d'anhydride la dissolution de l'acide nitrique dans l'autre 1/2 mol. d'anhydride acétique. Quant à la température la plus favorable, elle est com-

(1) Marquis, *Bull. Soc. chim.*, 1903, t. 29, p. 275.
(2) Pictet et Genequand, *Bull. Soc. chim.*, 1902, t. 27, p. 863.

prise entre les limites très étroites de 30 à 35°, même 32 à 34° convient le mieux.

Voici le mode opératoire que nous avons suivi :

L'appareil dont nous nous servons est constitué par une éprouvette en verre mince assez large, fermée par un bouchon à 3 trous. Dans l'une des ouvertures passe un thermomètre à alcool à larges divisions, dans l'autre un tube de verre plongeant jusqu'au fond et effilé à sa partie inférieure. Enfin la troisième ouverture porte un tube assez court communiquant avec une trompe. Cette éprouvette est placée dans une cuve de verre pouvant être rapidement remplie d'eau et vidée de même par un siphon. Dans l'éprouvette ainsi disposée on place un mélange de 50 gr. d'éther acétylacétique dissous dans 25 gr. d'anhydride acétique chauffé au préalable à 35°, puis on met en communication avec la trompe, ce qui provoque une agitation énergique du liquide. On laisse alors tomber goutte à goutte un mélange préparé d'avance en ajoutant lentement 27 gr. d'acide nitrique réel à 27 gr. d'anhydride acétique refroidi. Le mélange nitrant est introduit au moyen d'un tube à brome effilé dans la partie supérieure du tube droit qui plonge jusqu'au fond de l'éprouvette. L'acide nitrique se trouve ainsi répandu immédiatement dans toute la masse par suite du barbotage produit par le courant d'air.

On surveille le thermomètre de manière à maintenir la température entre 32 et 34°. Il arrive souvent que vers la fin de l'opération le liquide se fonce tout à coup. Dès que ce symptôme apparaît, il faut arrêter l'introduction d'acide nitrique et refroidir rapidement en remplissant la cuve dans laquelle se trouve l'éprouvette par de l'eau froide ; car à ce moment, sans ces précautions, la température s'élèverait jusque 50° et même au delà. En refroidissant à temps elle ne dépasse pas 35°. Quand la coloration brune a disparu, on continue jusqu'à ce que tout l'acide ait été introduit, puis on verse immédiatement dans l'eau. Il se précipite une huile jaune très lourde, on agite fortement pour provoquer la décomposition de l'anhydride acétique qui pourrait encore exister, on extrait à l'éther, on lave la solution éthérée plusieurs fois à l'eau et on agite avec une solution concentrée de carbonate de potassium ou de sodium. On continue ce traitement jusqu'à ce que les liquides alcalins n'enlèvent plus rien à l'éther ; à ce moment on lave l'éther à l'eau et on distille. Le produit ainsi obtenu constitue le bisanhydronitroacétate d'éthyle. Les solutions alcalines sont acidifiées, l'huile qui se précipite rassemblée à l'éther, la solution éthérée lavée, concentrée, puis finalement distillée dans le vide. Il passe d'abord de

l'acide acétique; puis, vers 60°, on constate une légère décomposition provenant de la présence du dinitroacétate d'éthyle en petite quantité; enfin, vers 95-100°, il distille le nitroacétate d'éthyle légèrement coloré en jaune. Il reste un très faible résidu formé de bisanhydronitroacétate d'éthyle provenant de la décomposition de l'éther dinitroacétique :

$$2\,CH\begin{cases}NO^2\\NO^2\\COOC^2H^5\end{cases} = 2\,NO^3H + (CNO\text{-}COOC^2H^5)^2.$$

L'éther nitroacétique ainsi obtenu est faiblement coloré en jaune, par un corps dont le point d'ébullition est voisin du sien, car il n'a pas été possible de les séparer par des distillations à la colonne plusieurs fois répétées.

Les rendements d'une nitration effectuée dans ces conditions, en partant de 50 gr., ont été les suivants : nitroacétate d'éthyle 22 gr., bisanhydronitroacétate d'éthyle total 20 à 25 gr. Pour avoir le nitroacétate d'éthyle parfaitement pur il suffit de le redissoudre dans le carbonate de sodium et de le reprécipiter par un acide. On l'obtient alors tout à fait incolore, bouillant à 95-98° sous 12 mm et présentant toutes les propriétés que nous lui connaissons.

Nous l'avons, de plus, caractérisé par son sel de potassium qui nous a fourni le résultat suivant :

Analyse : 0gr,2331 de subst. ont donné 0gr,1167 de K^2SO^4 — d'où en centièmes, trouvé : K, 22.45 — calculé pour $C^4H^6NO^4K$ K, 22.87.

La réaction qui donne naissance à l'éther nitroacétique peut donc s'exprimer ainsi :

$$CH^3\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}COOC^2H^5 + NO^3H = CH^3\text{-}COOH + \begin{matrix}CH^2\text{-}COOC^2H^5\\|\\NO^2\end{matrix}.$$

Il se produit quelques réactions secondaires, notamment celle qui donne l'éther dinitroacétique et celle qui fournit le composé jaune accompagnant le nitroacétate. Ce composé, ainsi que nous le montrerons plus loin, provient de l'action des vapeurs nitreuses sur l'éther acétylacétique. Nous avons trouvé, en effet, que l'acide nitreux réagissant sur l'éther acétylacétique donne naissance à l'éther αβ-dicétonique fortement coloré en jaune (1)

$$CH^3\text{-}CO\text{-}CO\text{-}COOC^2H^5,$$

et bouillant vers 80° sous 20 mm.

(1) Bouveault et Wahl, *Comptes rendus*, t. 138, p. 1221.

Dans la nitration de l'éther acétylacétique ainsi conduite, on ne peut pas remplacer l'anhydride acétique par un autre déshydratant, comme, par exemple, l'anhydride phosphorique, car les rendements sont très inférieurs; de même il n'est pas avantageux d'opérer en milieu moins concentré, c'est-à-dire en ajoutant plus d'anhydride acétique. Enfin, les rendements sont encore diminués lorsqu'on remplace l'acide nitrique réel par un acide renfermant de l'anhydride azotique.

Les conditions auxquelles nous nous sommes arrêtés ne nous semblent par conséquent pas susceptibles d'être modifiées, et nous les avons appliquées à l'acétylacétate de méthyle et à l'acétylacétate d'isobutyle avec le même succès.

Nitroacétate de méthyle. — On nitre, avec toutes les précautions que nous venons d'indiquer, 30 gr. d'acétylacétate de méthyle dissous dans 14 gr. d'anhydride acétique (1/2 mol.) au moyen d'un mélange de 18 gr. d'acide nitrique réel dissous dans 14 gr. d'anhydride. Le reste de l'opération se fait comme pour le nitroacétate d'éthyle.

On obtient ainsi, avec un rendement de 40 0/0, un liquide mobile, incolore, bouillant à 94-95° sous 16 mm.; c'est le *nitroacétate de méthyle.*

Analyse : 0gr,3839 de subst. ont donné 0gr,1608 de H^2O et 0gr,4309 de CO^2 — d'où en centièmes, trouvé : C, 30.61; H, 4.65 — calculé pour $C^3H^5NO^4$: C, 30.25; H, 4.20. La densité est $D_0^t = 1{,}320$.

Récemment le nitroacétate de méthyle a été préparé, par un procédé entièrement différent et beaucoup plus laborieux, par M. Wieland (*Ann. chem.*, 1903, t. 328, p. 248) qui décrit ce corps comme étant soluble dans l'eau en toutes proportions; en réalité il est un peu soluble dans l'eau, mais ne s'y mélange pas.

Nous l'avons caractérisé par son sel ammoniacal obtenu en faisant passer NH^3 sec dans la solution du produit dans l'éther anhydre. Recristallisé dans l'alcool méthylique il forme des feuillets blancs solubles dans l'eau et possédant la composition $C^3H^4.NO^4,NH^4$.

Analyse : 0gr,2543 de subst. ont dégagé 46 cc. d'N à 17° sous 755 mm. — d'où en centièmes, trouvé : N, 20.69 — calculé : N, 20.59.

Nitroacétate d'isobutyle. — 50 gr. d'acétylacétate d'isobutyle sont dissous dans 20 gr. d'anhydride acétique et nitrés par un mélange de 20 gr. d'anhydride acétique et de 25 gr. d'acide

nitrique. On obtient ainsi un liquide jaune, bouillant entre 100-120° sous 10 mm. qu'on purifie en le redissolvant dans le carbonate de sodium et le reprécipitant par un acide. Il distille alors à 102° sous 8 mm. et est complètement incolore. Le rendement est de 45 à 50 0/0.

Analyse : 0gr,3052 de subst. ont dégagé 24cc,2 d'N à 21° sous 748mm,1 — d'où en centièmes, trouvé : N, 8.8 — calculé pour $C^6H^{11}NO^4$: N, 8.69.

Il possède les propriétés acides des éthers nitroacétiques précédents. Il se dissout dans le carbonate de potasse et, si la solution n'est pas trop étendue, le sel cristallise. Recristallisé dans très peu d'eau chaude, il se dépose en feuillets blancs.

Analyse : 0gr,2187 ont donné 0gr,0949 de K^2SO^4 — d'où en centièmes, trouvé : K, 19.50 — calculé pour $C^6H^{10}NO^4K$: K, 19.60.

Si lors de la purification du produit brut jaune, on agite sa solution dans le carbonate de sodium avec de l'éther à plusieurs reprises, et qu'on distille ensuite cette solution à la colonne après l'avoir lavée à l'eau, on obtient un liquide jaune bouillant vers 110° sous 15 mm., présentant toutes les propriétés du *dicétobutyrate d'isobutyle* que nous avons obtenu par l'action de l'acide nitreux sur l'acétylacétate d'isobutyle (1). Il se décolore au contact de l'eau et donne avec la semicarbazide une semicarbazone fondant à 255°.

Nous trouvant maintenant en possession d'une méthode pratique nous permettant de préparer les éthers nitroacétiques d'une façon simple et rapide, nous nous proposons d'étudier d'une manière complète leurs réactions et leurs dédoublements.

(Laboratoire de chimie organique de la Sorbonne.)

N° 160. — Recherches sur le cellose; par MM. L. MAQUENNE et W. GOODWIN.

Skraup et Kœnig ont montré (2) que le produit qui se forme lorsqu'on traite, d'après Franchimont (3), la cellulose par un mélange d'anhydride acétique et d'acide sulfurique, est l'acétine d'un hexobiose particulier, auquel ils ont donné le nom de *cellose*.

Ce corps est isomère du maltose qui se produit, comme l'on sait, dans l'hydrolyse incomplète de l'empois, d'où il faut conclure

(1) Bouveault et Wahl, *Comptes rendus*, t. 138, p. 1221.
(2) *D. ch. G.*, t. 34, p. 1115.
(3) *Ibid.*, t. 12, p. 1941.

que la cellulose et l'amidon, quoique formés l'un et l'autre par condensation d'un même principe initial, le glucose dextrogyre, diffèrent par le mode d'assemblage de leurs parties constituantes.

C'est cette considération, capitale dans l'histoire des hydrates de carbone naturels, qui nous a engagés à reprendre l'étude du cellose.

Le produit que nous avons employé dans ces recherches a été préparé par la méthode de Skraup, modifiée de la manière suivante.

Préparation du cellose. — On découpe 15 gr. de papier à filtre ordinaire (papier de coton), non desséché, en bandelettes de 15 à 20 mm. de largeur sur 30 à 40 mm. de long, on introduit le tout dans une fiole conique de 250 cc., on arrose avec un mélange, refroidi vers 12-15°, de 60 cc. d'anhydride acétique et 8 cc. d'acide sulfurique concentré, et on agite avec une baguette, de manière à éviter tout échauffement local trop intense, jusqu'à ce que la masse, d'abord pâteuse, soit devenue fluide. On chauffe alors rapidement jusque vers 105° et on verse la liqueur brune, en agitant, dans un litre d'eau froide.

Il se produit un abondant précipité floconneux d'acétine impure, que l'on recueille sur une toile et qu'on lave à plusieurs reprises avec de l'eau froide; finalement on presse et on fait cristalliser dans l'alcool ordinaire. Le produit est essoré après 24 heures de repos et lavé avec un peu d'alcool froid; on en obtient de 5 à 6 gr. pour les proportions précédentes.

Pour isoler maintenant le cellose de son acétine, on dissout 12 gr. de potasse pure dans 40 cc. d'alcool à 90°, on refroidit dans un bain d'eau, on ajoute 10 gr. d'acétine finement pulvérisée et on agite, en évitant que la température s'élève au delà de 35-40°: il se sépare une masse visqueuse qui n'est autre que la combinaison potassique du cellose. Lorsque celle-ci est bien rassemblée on décante le liquide surnageant, on lave deux fois le résidu à l'alcool fort, on redissout dans un peu d'eau tiède et on neutralise exactement par l'acide perchlorique.

On filtre pour séparer le perchlorate de potassium qui se dépose, on concentre, jusqu'à légère pellicule, on laisse refroidir, on filtre une seconde fois et on concentre de nouveau jusqu'à ce que le cellose commence à cristalliser, sur le bain-marie. Alors on décante dans un petit flacon, on ajoute 3 à 4 volumes d'alcool méthylique et on abandonne au repos. On recueille le lendemain le cellose qui s'est déposé et on lave soigneusement à l'alcool méthylique.

Le rendement est d'environ 3 gr., ce qui correspond à 10 0/0 du poids de la cellulose employée.

Le produit que l'on obtient de cette manière renferme encore une petite quantité de perchlorate de potassium; pour le purifier on le redissout dans 2 p. d'eau bouillante, on laisse refroidir, on filtre et on ajoute un excès d'alcool méthylique. Après deux traitements de ce genre on obtient, sans perte sensible, un produit qui ne laisse plus de cendres à la calcination et répond exactement à la formule d'un hexobiose.

Le cellose n'a pas de point de fusion; son pouvoir rotatoire stable, en solution à 8 0/0, a été trouvé égal à $+34°$ (Skraup donne $[\alpha]_D = +33°,7$); un quart d'heure après la dissolution il était seulement de $+24°$.

La cryoscopie des solutions de cellose à 4 et 8 0/0 donne pour son poids moléculaire des valeurs anormales, voisines de 300; c'est du reste un fait qui s'observe fréquemment avec les sucres complexes.

Octoacétines du cellose $C^{12}H^{14}O^3(C^2H^3O^2)^8$. — Le produit que l'on obtient ainsi qu'on l'a dit plus haut, par la méthode de Franchimont et de Skraup, cristallise dans l'alcool en fines aiguilles légères et volumineuses, qui fondent nettement à 228-229°. On peut le préparer aussi en chauffant jusque vers 100° du cellose avec un excès d'anhydride acétique et un peu d'acide sulfurique concentré; mais si l'on acétyle ce sucre par la méthode ordinaire, c'est-à-dire en présence seulement d'acétate de sodium sec, on obtient un autre corps, plus soluble dans l'alcool, qui fond à l'état brut vers 185° et après purification à 196°.

Ce nouveau produit présente la même composition que le précédent; il régénère comme lui le cellose par saponification alcaline et se change en son isomère fusible à 228° lorsqu'on le chauffe un instant avec un mélange d'anhydride acétique et d'acide sulfurique.

Il existe donc deux octoacétines isomériques du cellose, de même que l'on connaît deux acétines du lactose et trois acétines du glucose.

	Acétine fus. à 228°.	Acétine fus. à 196°.	Calculé.
Carbone.....	49.72	49.37	49.56
Hydrogène.....	5.73	5.71	5.60
Ac. acétique.....	69.8	69.8	70.8

Des essais de benzoylation par le chlorure de benzoyle et la soude, suivant la méthode de Baumann, n'ont donné que des pro-

duits résineux amorphes; le cellose nitrique paraît être également incristallisable.

Hexaphénylurélhane $C^{12}H^{20}O^{10}(CON(C^6H^5)^6$. — On obtient ce corps de la même manière que les phényluréthanes des autres sucres, c'est-à-dire en chauffant le cellose avec un léger excès de carbanile, en solution dans la pyridine sèche. L'éthérification étant toujours totale, dans ces conditions (1), il est à supposer que le cellose se transforme ici en un anhydride $C^{12}H^{20}O^{10}$ qui ne renferme plus que six oxhydryles. On s'expliquerait ainsi pourquoi sa phényluréthane ne possède pas la même composition que les dérivés correspondants du lactose et du tréhalose.

La phényluréthane du cellose se présente sous la forme d'une poudre blanche amorphe, très peu soluble dans l'alcool et complètement insoluble dans l'eau, qui fond sur le bloc vers 280°. Trouvé : C, 61.73; H, 5.09; N, 8.38 — calculé : C, 61.36; H, 4.92; N, 7.95.

Oxime. — Le cellose s'unit à l'hydroxylamine pour former un corps visqueux qui n'a pu être amené à cristallisation. Pour établir sa fonction d'oxime, on l'a successivement traité par l'anhydride acétique et l'ammoniaque, puis on a hydrolysé le résidu sirupeux par l'acide sulfurique étendu. On a ainsi obtenu, après neutralisation par la craie, un mélange de sucres qui, chauffé, d'après Tollens, avec un peu de phloroglucine et un excès d'acide chlorhydrique, a montré nettement, au spectroscope, la bande d'absorption caractéristique des pentoses.

Il s'est donc formé ainsi un glucoarabinose, isomère du galactoarabinose déjà décrit par Ruff et Ollendorff, ce qui montre que la réaction de Wohl est applicable au cellose aussi bien qu'aux autres sucres réducteurs.

Aucun de ces dérivés n'a pu d'ailleurs être obtenu à un état de pureté suffisant pour l'analyse.

Action de l'acide nitrique. — L'acide nitrique (D = 1,2), à chaud, attaque aisément le cellose et le transforme en acide saccharique, qui a été caractérisé par ses sels de potassium et d'argent.

Action du brome. Acide cellobionique $C^{12}H^{22}O^{12}$. — Le brome, en présence de l'eau, oxyde peu à peu le cellose et le change presque intégralement en acide cellobionique, isomère des acides lactobionique et maltobionique de Fischer.

(1) MAQUENNE et GOODWIN, *Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. 31, p. 430.

Pour préparer ce corps on introduit dans un flacon bouché à l'émeri 10 gr. de cellose pur, autant de brome et 40 cc. d'eau, puis on agite jusqu'à dissolution complète du sucre et on abandonne au repos pendant 5 jours. Alors on chasse l'excès de brome par un courant d'air, on précipite l'acide bromhydrique libre par la quantité juste nécessaire d'oxyde d'argent, on sépare l'argent qui reste dissous par l'acide sulfhydrique et on évapore dans le vide. La liqueur est alors saturée par la baryte et concentrée jusqu'à consistance de sirop léger.

On obtient ainsi du cellobionate de baryum impur, renfermant encore un peu de cellose non attaqué; pour séparer celui-ci on précipite le sirop par l'alcool, on redissout le résidu dans un peu d'eau, on ajoute encore de l'alcool et on recommence une seconde fois la même série d'opérations.

Le sel est alors rigoureusement pur, ainsi que le montre l'analyse suivante. Trouvé : C, 33.69; H, 5.00; Ba, 16.35 — Calculé : C, 33.84; H, 4.94; Ba, 16.10.

Pour en isoler l'acide on précipite le baryum par la quantité équivalente d'acide sulfurique étendu, on filtre et on concentre dans le vide, d'abord sur le bain-marie, puis à froid.

L'acide cellobionique est un sirop incristallisable devenant dur dans le dessiccateur, qui est soluble en toutes proportions dans l'eau et insoluble dans l'alcool fort, ainsi que dans l'acide acétique cristallisable.

Il reste sans action sur la liqueur de Fehling, mais réduit abondamment après hydrolyse sulfurique ou chlorhydrique ; il se forme ainsi un mélange de glucose et d'acide gluconique qu'il est facile de séparer de la manière suivante : on neutralise la liqueur par la craie, on filtre pour séparer le sulfate de calcium, on concentre jusqu'à consistance sirupeuse et on reprend par l'alcool méthylique chaud qui s'empare du glucose et le laisse cristalliser par évaporation. Le résidu, formé de gluconate de calcium presque pur, cristallise de même, après amorçage, au bout de quelques heures.

Les cellobionates d'ammonium, de potassium, de calcium, de baryum, de cadmium et de strychnine sont amorphes et extrêmement solubles dans l'eau; l'alcool les précipite de leurs solutions aqueuses concentrées à l'état sirupeux.

L'acide cellobionique n'est pas précipité par le sous-acétate de plomb, ce qui le distingue de son isomère l'acide maltobionique.

Le cellose n'est pas sensiblement attaqué par l'amalgame de sodium, même après 24 heures de contact et en solution alcaline.

En résumé, le cellose se comporte dans toutes ses réactions

comme les autres hexobioses réducteurs ; sa transformation par le brome en un acide monobasique achève de démontrer l'existence dans sa molécule d'une fonction aldéhydique, déjà probable par ce fait qu'il se dédouble par hydrolyse en deux molécules de glucose ordinaire.

N° 161. — A propos d'une note de M. C. Graebe sur un benzoylacénaphtène. Réclamation de priorité ; par M. G. PERRIER.

Dans un mémoire de M. C. Graebe (1) « *Sur la constitution des dérivés de l'acénaphtène et de l'acide naphtalique* » dont l'analyse a paru dans ce *Bulletin* (2), se trouvent mentionnées la préparation et les propriétés d'un benzoylacénaphtène.

J'ai préparé ce même composé en 1892 et après l'avoir signalé dans une communication à l'Académie des sciences (3) faite en collaboration avec M. Louïse, j'en ai décrit les propriétés, sans toutefois en indiquer la constitution, dans un mémoire plus complet (4).

Je l'ai obtenu par la méthode générale de préparation des cétones que j'ai indiquée (5). Cette méthode, modification de celle de Friedel et Crafts, consiste à *préparer tout d'abord* la combinaison double molécule à molécule que donnent les chlorures d'acides avec le chlorure d'aluminium (6)

$$R\text{-}COCl + AlCl^3 = R\text{-}COCl, AlCl^3,$$

puis à faire agir cette combinaison presque toujours cristallisée sur le carbure en solution sulfocarbonique.

La réaction indiquée par l'équation

$$R\text{-}COCl\text{-}AlCl^3 + R'H = R\text{-}CO\text{-}R', AlCl^3 + HCl$$

étant complète, c'est-à-dire la quantité théorique d'acide chlorhydrique s'étant dégagée, au lieu de *décomposer immédiatement la masse par l'eau* on abandonne au *refroidissement*. Si la quantité de solvant a été convenablement choisie, les combinaisons doubles

(1) *Lieb. Ann. Ch.*, t. **327**, p. 77-108.
(2) *Bull. Soc. chim.*, 3e série, 1904, t. **32**, p. 105 (Analyse des travaux étrangers).
(3) *Comptes rendus*, 7 juin 1892.
(4) *Thèse inaugurale*. Paris, 1896, p. 150.
(5) *Ibid.*, p. 22.
(6) *Ibid.*, p. 12-20.

des cétones isomères, qui peuvent prendre naissance, et du chlorure d'aluminium, se déposent à l'état cristallisé et leur différence de solubilité permet leur facile séparation.

Ces combinaisons une fois isolées fournissent, quand on les décompose par l'eau, les cétones dans un état de pureté presque complet.

Cette méthode est 8 à 10 fois plus rapide que le procédé ordinaire et donne par suite beaucoup moins de produits noirâtres et visqueux provenant de l'action décomposante qu'exerce le $AlCl^3$ sur les carbures soumis à l'influence prolongée de la chaleur.

Elle m'a permis de préparer toute une série de cétones nouvelles (1 benzoylrétène, 2 benzoylanthracènes, 2 benzoylphénanthrènes, 1 benzoylfluorène, 1 benzoylacénaphtène, 1 benzoylhexane, etc. dont l'étude a fait en 1896 l'objet d'un mémoire détaillé (1).

Ce mémoire n'ayant été reproduit dans aucun périodique, les ouvrages même récents (*Beilstein*, 2e supplément de Wurtz, *Richter's Lexikon*), ne mentionnent pas les différents composés que je viens d'énumérer. Aussi pour éviter les réclamations de priorité que je suis fréquemment (2) obligé d'adresser, je me propose de décrire le plus sommairement possible dans quelques articles du *Bulletin*, le mode de préparation et les propriétés de ces divers produits.

Préparation du benzoylacénaphtène. — La combinaison formée en chauffant 1 molécule de chlorure de benzoyle avec 1 molécule de chlorure d'aluminium est mise en dissolution dans le sulfure de carbone et chauffée avec 1 molécule d'acénaphtène.

Lorsque la quantité théorique d'acide chlorhydrique indiquée par l'équation

$$C^6H^5\text{-}COCl, AlCl^3 + C^{12}H^{10} = C^6H^5\text{-}CO\text{-}C^{12}H^9, AlCl^3 + HCl$$

s'est dégagée, la liqueur est abandonnée au refroidissement et la combinaison double de benzoylacénaphtène et de chlorure d'aluminium cristallise. Elle se présente en petites aiguilles couleur rouge foncé fusibles à 140-142°, se décomposant à 145°, altérant

(1) *Thèse inaugurale*. Paris, 1896.

(2) Lettre en mars 1900 à M. Boeseken à propos d'une note dans la *Revue des travaux chimiques des Pays-Bas*.

G. Perrier, Ueber die Rolle des Aluminiumchlorids bei der Friedel-Crafts'schen Reaction (*D. ch. G.*, t. 33, p. 815). — Ueber die Anthraphenone; — Ueber das Benzoylfluoren (*Mon. f. Ch.* Wien, 10 juillet 1903). — Cette note sur le benzoylacénaphtène.

à l'air humide, légèrement solubles dans le sulfure et le tétrachlorure de carbone, plus solubles dans le chloroforme, insolubles dans la ligroïne.

Elles répondent à la formule $AlCl^3,C^6H^5\text{-}CO\text{-}C^{12}H^9$; traitées par l'eau elles fournissent un composé solide brunâtre qui, après cristallisation dans la ligroïne, se présente en petits cristaux blancs fondant à 99°, et constituant un benzoylacénaphtène. — *Analyse.* 0gr,134 de substance ont donné 0gr,433 CO^2 et 0gr,066 H^2O — soit en centièmes, trouvé : C, 88.12; H, 5.47 — calculé pour $C^{19}H^{14}O$: C, 88.37; H, 5.42. Ce produit est identique à celui de C. Graebe (p. de fusion 101°); il est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'éther, très soluble dans le chloroforme et le benzène.

Oxime du benzoylacénaphtène. — On dissout 3 gr. de benzoylacénaphtène dans 50 cc. d'alcool à 95°, et on ajoute 1 gr. de chlorhydrate d'hydroxylamine et 1 gr. de carbonate de potassium. Le mélange est maintenu à l'ébullition à reflux pendant 16 h. environ et abandonné ensuite au refroidissement. Le produit formé étant très peu soluble dans l'alcool, cristallise dans le ballon. Il est recueilli lavé à l'eau et dissous dans une grande quantité d'alcool bouillant. Par refroidissement il se dépose en petites aiguilles blanches, courtes et soyeuses fondant à 175° (l'oxime Graebe fond à 185°) très solubles dans l'éther, dans le benzène et le chloroforme surtout à chaud, peu solubles dans le sulfure et le tétrachlorure de carbure, insolubles dans la ligroïne et l'eau. Un dosage d'N a donné : 5.04 0/0 — calculé pour $\begin{matrix} C^{12}H^9\text{-}C\text{-}C^6H^5 \\ \| \\ NOH \end{matrix}$; 5.12.

Picrate de benzoylacénaphtène. Ce produit, que Graebe indique ne pas avoir obtenu, a été préparé en dissolvant à chaud, d'une part 3 gr. de benzoylacénaphtène dans 60 cc. d'alcool à 95°, d'autre part 2gr,66 d'acide picrique dans 15 cc. d'alcool à 95°. Les 2 solutions mélangées bouillantes sont abandonnées au refroidissement. Le picrate formé cristallise en petites aiguilles jaune d'or fondant à 85°, se dissociant dans un excès d'alcool, très solubles dans le chloroforme, le benzène et l'éther employés en proportions convenables; assez solubles dans le sulfure et le tétrachlorure de carbone qui les dissocient.

Mises en suspension dans l'eau additionnée de carbonate de sodium, elles régénèrent le benzoylacénaphtène.

Leur composition a été établie de la façon suivante :

Une petite quantité placée sur un filtre est lavée avec une solution étendue d'ammoniaque tant que la liqueur filtrée est colorée

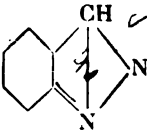
en jaune. Le picrate recueilli est pesé après évaporation et don. la quantité 0/0 d'acide picrique renfermé dans la matière.

Analyse. — Matière employée $0^{gr},5$; picrate d'NH^4 trouv. $0^{gr},2525$ —soit en centièmes, acide picrique, trouvé : 46.96 — ... culé pour $C^{19}H^{14}O,C^6H^2(NO^2)^3OH$: 47.02.

La combinaison des deux corps a donc lieu molécule à mo... cule.

N° 162. — Recherches sur les azoïques. Remarques générales sur la transformation des azoïques et des hydrazoïques orthosubstitués en dérivés indazyliques; par **M. P. FREUNDLER.**

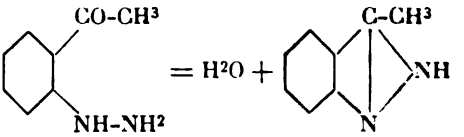
Les dérivés indazyliques caractérisés par le noyau



(R=H, CH^3, C^6H^5, etc.)

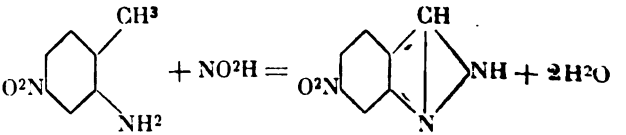
ont été l'objet de nombreux travaux. Toutefois, les synthèses ... cette classe de corps peuvent être rapportées à trois types seu... ment qui sont :

1° La condensation interne des dérivés o.-hydrazinés des cé... nes, des aldéhydes ou des composés susceptibles de se scinder ... aldéhydes (dérivés cinnamiques) (1) :



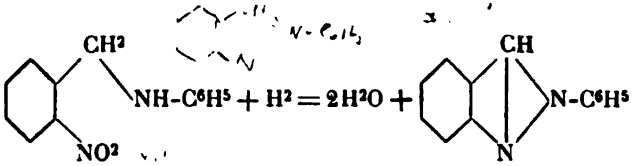
On peut rattacher à cette réaction la transformation de l'ac... o.-hydrazinobenzoïque en chlorindazol (2).

2° L'action de l'acide azoteux sur les anilines o.-méthylées (3)



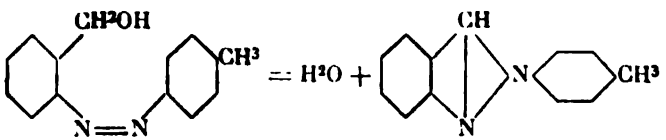
(1) E. FISCHER, *Ann. Chem.*, t. **221**, p. 320; t. **227**, p. 310.
(2) E. FISCHER, *D. ch. G.*, t. **34**, p. 795.
(3) WITT et NOELTING, *D. ch. G.*, t. **23**, p. 3636.

3° La réduction stannique de l'o.-nitrobenzylaniline et de ses homologues ou dérivés (1) :



L'étude des azoïques orthosubstitués m'a conduit à trouver un 4e mode de synthèse, qui est d'autant plus intéressant, qu'il nécessite l'intervention d'agents moins énergiques que les méthodes indiquées ci-dessus.

J'ai déjà montré (2) que l'alcool benzène-azo-benzylique se transforme en phénylindazol lorsqu'on le chauffe vers 130-140° ou qu'on le traite par l'acide sulfurique dilué à la température du bain-marie. Dans les mêmes conditions son homologue supérieur, l'alcool p.-toluène-azo-benzylique, fournit du p.-tolylindazol :

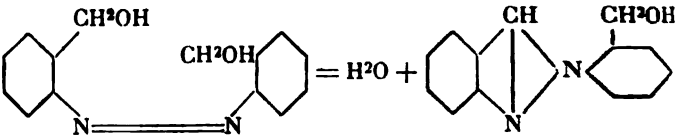


Ces 2 réactions nécessitent toujours l'application de la chaleur, et parfois celle d'acides minéraux assez concentrés. Il n'en est plus de même lorsque le second noyau benzénique supporte un autre radical tel que CH^2OH ou CO^2H fixé en position ortho par rapport à la chaîne azoïque. Dans ce cas, la déshydratation s'effectue si facilement que les azoïques correspondants se transforment déjà à froid, avec une vitesse plus ou moins grande, en dérivés indazyliques.

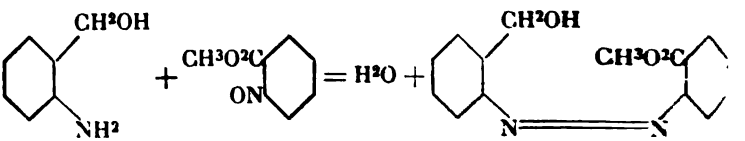
Ainsi, j'ai cherché vainement à préparer l'alcool o.-azobenzylique par réduction de l'azoxyque et par oxydation subséquente de l'alcool o.-hydrazobenzylique ainsi formé ; lorsqu'on traite la solution qui renferme ce dernier par de l'oxyde de mercure, on obtient bien au premier moment une solution rouge sang qui renferme certainement l'azoïque, mais la coloration disparaît très rapidement à froid, presque instantanément à chaud, et la liqueur ne

(1) Paal, *D. ch. G.*, t. 23, p. 2040; t. 24, p. 961.
(2) *Bull. Soc. chim.* (3), t. 29, p. 742.

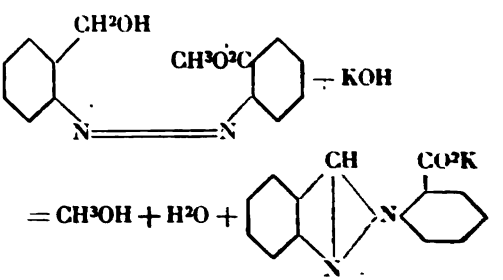
renferme plus que de l'alcool o.-indazylbenzylique formé suivant l'équation:



Quant à l'acide-alcool correspondant, il n'a pas davantage pu être isolé; toutefois l'éther méthylique se forme en petite quantité par condensation de l'alcool o.-aminobenzylique avec l'o.-nitrosobenzoate de méthyle:



Mais si l'on saponifie cet éther par la potasse alcoolique *à froid*, on n'obtient que le produit de déshydratation de l'acide correspondant, c'est-à-dire l'*acide indazyl-o.-benzoïque :*



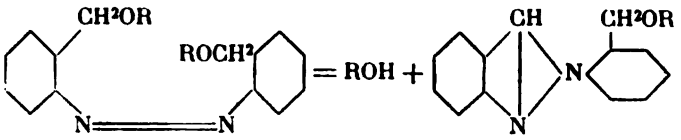
Il ressort donc de ce qui précède que *les azoïques ayant un groupement alcool orthosubstitué se transforment facilement en dérivés indazyliques par déshydratation.*

La formation des indazols est loin d'être limitée aux azoïques. Certains dérivés de ces derniers se prêtent à des transformations analogues.

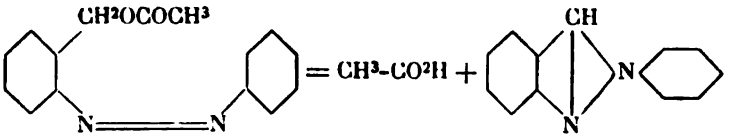
J'ai montré (1), en effet, que les éthers-oxydes o.-nitrobenzyl-

(1) *Bull. Soc. chim.* 3, t. 31, p. 38.

se décomposaient quantitativement à la distillation en éther-oxyde indazylbenzylique et en alcool :

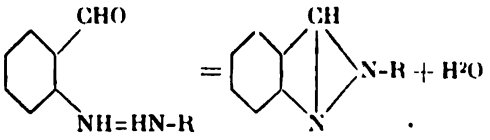


De même, l'acétate de l'alcool benzène-azo-o.-benzylique se dédouble vers 170-180° dans le vide en acide acétique et en phénylindazol :

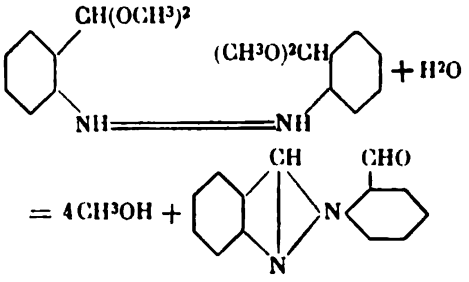


A ces synthèses de dérivés indazyliques qui constituent un type de réaction absolument nouveau, j'en joindrai d'autres également intéressantes mais qui peuvent être rattachées dans une certaine mesure à la préparation du méthylindazol mentionnée plus haut.

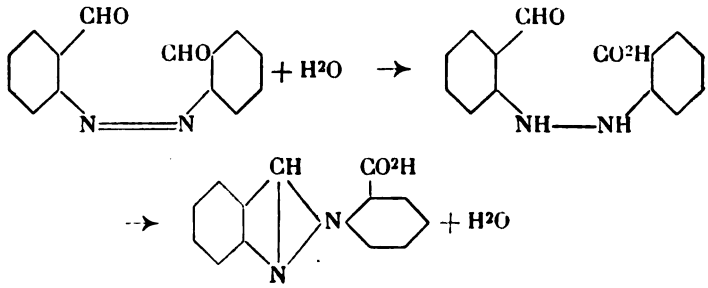
En effet, certains indazols peuvent être obtenus par déshydratation interne des hydrazoïques à fonction aldéhydique ortho-substituée :



La réaction s'effectue ici avec une telle facilité que les aldéhydes elles-mêmes sont instables. Il suffit par exemple de chauffer l'acétal o.-hydrazobenzoïque vers 150°, dans le vide, ou de le saponifier par un acide dilué pour obtenir immédiatement l'aldéhyde indazyl-o.-benzoïque ou l'acétal correspondant, sans qu'il se fasse de quantité appréciable de dérivé benzidinique :



Un dernier exemple montrera jusqu'à quel point le noyau indazylique tend à se former. Lorsqu'on cherche à saponifier l'acétal o.-azobenzoïque, on constate qu'il se transforme intégralement en acide et en éther indazyl-o.-benzoïques; le groupement azoïque n'étant pas capable de s'unir directement aux radicaux aldéhydiques, s'est réduit aux dépens de l'un d'eux qui s'est transformé simultanément en carboxyle, puis la condensation s'est effectuée entre le second groupement CHO et la chaîne hydrazoïque en donnant naissance à l'acide indazylbenzoïque.



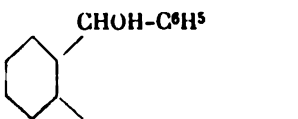
. La formation d'éther est plus difficile à expliquer. On ne peut guère admettre une éthérification directe par un mélange de 200 parties d'eau et de 12 parties d'alcool à moins d'invoquer l'état naissant du carboxyle; il serait plus vraisemblable de supposer que la saponification, l'oxydation et la réduction internes comportent une certaine simultanéité, de sorte que pour un certain nombre de molécules le résidu alcoolique ne sortirait pas de la zone d'attraction du carbone aldéhydique avant que ce dernier soit transformé en carboxyle. D'ailleurs, l'éther formé ne constitue que le 1/5 environ du produit de la réaction.

Il eût été intéressant pour terminer l'étude de ces formations d'indazols, de voir si les hydrazoïques à fonction cétonique se comporteraient d'une façon analogue. Les quelques essais que j'ai effectués dans cette direction n'ont pas abouti par suite de diverses raisons; aussi ne ferai-je que les mentionner brièvement pour n'avoir pas à y revenir dans la partie expérimentale.

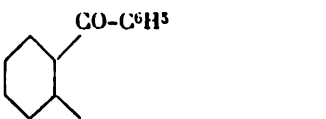
J'ai essayé d'abord de préparer la benzène-hydrazo-o.-benzophénone en condensant le nitrosobenzène avec l'o.-aminobenzophénone en solution acétique; la benzène-azo-o.-benzophénone qui devait se former dans ces conditions aurait ensuite été réduite par le sulfure d'ammonium. Malheureusement, la 1re partie de la réaction s'est effectuée avec de si mauvais rendements, que je n'ai pu obte-

nir jusqu'à présent que des traces d'azoïque cristallisé. La cause de cet échec est probablement un empêchement stérique dû à l'influence du groupement électro-négatif.

J'ai tenté en second lieu de réduire en solution alcaline et alcoolique l'o.-nitroacétophénone et l'o.-nitrobenzophénone ; je devais obtenir dans ces conditions d'abord les azocétones, puis les hydrazocétones, et par déshydratation de celles-ci les cétones indazyliques correspondantes. En réalité, lorsqu'on a achevé la réduction au moyen de la poudre de zinc, on peut constater par l'absence d'action de l'oxyde de mercure, que la liqueur ne renferme pas d'hydrazoïque ; il a même été possible dans le cas de l'o.-nitrobenzophénone, d'isoler un produit qui possède toutes les propriétés des dérivés indazyliques. Malgré cela je n'ai pas poursuivi ces recherches parce que le groupement cétonique est réduit également par la poudre de zinc et transformé en carbinol, de sorte que l'indazol a pu prendre naissance aussi bien par la déshydratation de l'azo-alcool (I) que par celle de l'hydrazocétone (II) :



(I).



(II).

Je crois cependant que le 2e processus est prédominant car la chaîne azoïque se réduit plus aisément que le groupement cétonique.

Quoi qu'il en soit, les dérivés indazyliques peuvent se former de diverses façons en partant des azoïques et des hydrazoïques orthosubstitués à fonction alcool, aldehyde etc., et les résultats expérimentaux que je viens de résumer et qui seront exposés dans le mémoire suivant montrent que la formation du noyau a lieu avec une extrême facilité. Il ne serait donc pas absurde de penser que ce noyau pourrait se rencontrer dans la molécule de certains produits naturels, alcaloïdes ou autres, dont la constitution est encore inconnue.

D'autre part, la facilité avec laquelle s'effectuent les déshydratations intramoléculaires mentionnées plus haut laisse à penser que les composés orthosubstitués et particulièrement les azoïques, se trouvent dans une sorte d'équilibre instable que les formules de constitution actuelles sont impuissantes à représenter.

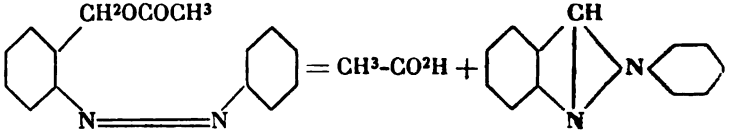
(Laboratoire de 2e année, Institut de chimie appliquée de la Faculté des sciences de Paris.)

N° 163. — Sur quelques dérivés indazyliques; par M. P. FREUNDLER.

Je décrirai dans ce mémoire les transformations de divers azoïques en dérivés indazyliques, sur lesquelles sont basées les déductions théoriques exposées dans le mémoire précédent.

I. — Phénylindazol

Le phénylindazol prend naissance par déshydratation de l'alcool benzène-azo-benzylique dans diverses conditions (1). Il se forme également, lorsqu'on soumet à la distillation dans le vide, l'acétate de ce dernier alcool :



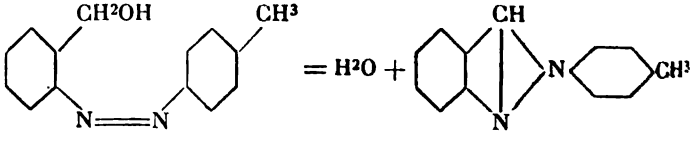
Acétate de l'alcool benzène-azo-o-benzylique. — 8 gr. d'alcool azoïque sont dissous dans 90 gr. de pyridine sèche, et additionnés peu à peu de 5 gr. de chlorure d'acétyle; l'opération est faite au moteur et en refroidissant entre —5° et —10°. On précipite ensuite l'acétate par l'eau, et après solidification, on le purifie par cristallisation dans une petite quantité d'éther de pétrole bouillant à 40-50°. On obtient ainsi des aiguilles rouges, fusibles à 38-39°, extrêmement solubles dans tous les solvants organiques.

Analyse : 0gr,4574 de matière ont fourni 44cc,8 d'azote ($t = 22°$; $H = 761^{mm},2$; $f = 20^{mm},2$; $c = 1,1268$) — soit en centièmes, trouvé N, 11,04; calculé pour $C^{15}H^{14}N^2O^2$: 11,02.

Chauffé dans le vide, cet acétate commence à se décomposer vers 170-180° en perdant de l'acide acétique, en même temps qu'il se décolore; si l'on élève la température, on obtient vers 225° sous 25 mm. du phénylindazol parfaitement pur. Le dédoublement est à peu près quantitatif.

II. — p.-Tolylindazol

Ce composé qui est déjà décrit, a été obtenu par déshydratation de l'alcool p.-toluène-azo-benzylique :



(1) *Bull. Soc. chim.* (3), t. **29**, p. 742.

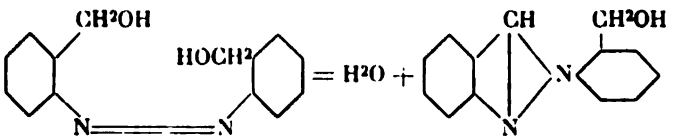
Alcool p.-toluène-azo-benzylique. — 8 gr. d'alcool o.-aminobenzylique sont dissous dans 30 cc. d'acide acétique chaud, et mélangés avec une dissolution de 8 gr. de p.-nitrosotoluène (1) dans 15 cc. d'acide acétique. Après 48 heures de repos, la liqueur est précipitée par l'eau et épuisée par l'éther; la solution éthérée est lavée à la soude, puis à l'acide chlorhydrique dilué qui dissout une matière rouge, séchée sur du carbonate de potasse et finalement distillée au bain-marie. Le résidu est ensuite purifié par des cristallisations dans un mélange de benzène et d'éther de pétrole. Rendement : 4,5 à 5 gr.

L'alcool p.-toluène-azo-benzylique se présente sous la forme d'aiguilles d'un rouge orangé, qui fondent à 92,5-93° et sont assez solubles dans les dissolvants usuels sauf dans l'eau et dans la ligroïne. Chauffé avec de l'acide sulfurique (50 0/0) au bain-marie il se transforme totalement en p.-tolylindazol fusible à 102-103°.

Analyse : 0^{gr},4111 de matière ont fourni 44^{cc},5 d'azote (t=21°; f=762^{mm},4; f=18^{mm},5; c=1,1368) — soit en centièmes, trouvé : N, 12.31 ; calculé pour $C^{14}H^{14}N^2O$: 12.39.

III. — Alcool indazyl-o.-benzylique

Ce composé a été obtenu, soit en partant de l'alcool o.-azoxybenzylique, soit dans la réduction de l'alcool o.-nitrobenzylique. Ce dernier procédé sera décrit dans le mémoire suivant. Dans les deux cas, l'alcool en question prend naissance par déshydratation de l'alcool o.-azobenzylique qui est instable :



Essais de préparation de l'alcool o.-azobenzylique. — 2^{gr},4 d'alcool o.azoxy-benzylique préparés par la méthode de M. Bamberger (1) ont été dissous dans 20 cc. d'alcool, additionnés de 1^{gr},8 de soude caustique et de 12 cc. d'eau et traités par la poudre de zinc à chaud selon la méthode habituelle ; une fois la réduction terminée, l'oxyde de zinc a été essoré, et la solution claire traitée à chaud par l'oxyde mercurique. En quelques secondes, la liqueur s'est colorée en rouge sang, puis elle s'est décolorée de nouveau, et il n'a pas été possible d'en retirer autre chose que de l'alcool indazyl-o.-benzylique (environ 2 gr.).

(1) Point de fusion pris au bloc Maquenne, 55-56° au lieu de 48°,5.
(2) *D. ch. G.*, t. 36, p. 856.

Un essai analogue a été effectué sur 5gr,3 d'azoxyque ; toutefois, l'oxydation mercurique a été faite *à froid*. Dans ces conditions, il s'est formé un précipité d'aiguilles orangées très peu solubles dans l'alcool, qui étaient constituées vraisemblablement par l'alcool azoïque cherché. Mais, lorsque j'ai tenté d'isoler ce produit, en le dissolvant dans de l'*acétone froide* et en évaporant celle-ci par un courant d'air *à froid*, j'ai constaté que la solution se décolorait rapidement, et au bout de quelques heures elle ne renfermait de nouveau plus que de l'alcool indazylbenzylique. En conséquence, j'ai renoncé à préparer l'alcool o.-azobenzylique, d'autant plus que j'avais atteint mon but principal qui était d'élucider le mode de formation du dérivé indazylique.

Alcool indazyl-o.benzylique. — Ce composé se présente généralement sous la forme d'une résine jaunâtre extrêmement peu fluide ; on peut toutefois l'obtenir cristallisé en saponifiant son éther benzoïque par la potasse alcoolique chaude. Le produit précipité par l'eau, se solidifie peu à peu et peut être recristallisé dans l'éther ou dans un mélange d'éther et de ligroïne. Il se présente alors sous la forme de prismes blancs, fusibles à 57,5-58°, assez solubles dans les dissolvants organiques, et distille sans décomposition appréciable vers 245-250° sous 20-25 mm. Comme tous les dérivés indazyliques, il se dissout dans les acides concentrés en formant des sels partiellement dissociables par l'eau.

Analyses : 0gr,2413 de substance ont donné 0gr,6604 CO^2 et 0gr,1122 H^2O (1). — 0gr,292 de matière ont fourni 31cc,2 d'azote ($t = 21°$; $H = 761^{mm},8$; $f = 18^{mm},5$; $c = 1,13605$) — soit en centièmes, trouvé : C, 74.64 ; H, 5.17 ; N, 12.14 — calculé pour $C^{14}H^{12}N^2O$: C, 75.0 ; H, 5.35 ; N, 12.50.

Le *chloroplatinate*, préparé en solution chlorhydro-alcoolique, se présente sous la forme de petits prismes bruns très peu solubles dans l'acide chlorhydrique dilué, qui fondent vers 222-223° en se décomposant.

Analyse : 0gr,3486 de substance ont fourni 0gr,0791 de platine, — soit en centièmes, trouvé : platine, 12.69 — calculé pour $(C^{14}H^{12}N^2O)^2.2HCl,PtCl^4$: 22.67.

Le *benzoate* a été obtenu en dissolvant l'alcool dans de la pyridine purifié par distillation et en ajoutant la quantité théorique de chlorure de benzoyle. Au bout de quelques heures, le produit a été précipité par l'eau, essoré et purifié par des cristallisations dans l'alcool ou dans l'acétone. Il se présente sous la forme de prismes

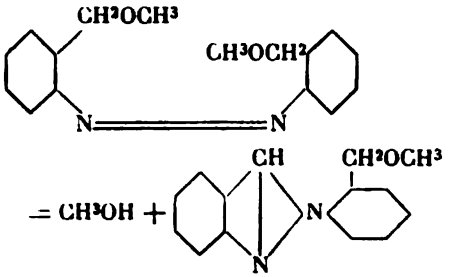
(1) Cette analyse a été effectuée sur le produit résineux purifié par distillation

ou d'aiguilles blanches, fusibles à 87°,5, peu solubles dans l'alcool froid.

Analyse : 0^{gr},443 de substance ont fourni 33^{cc},3 d'azote (t=20°, H=759^{mm},4, f=17^{mm},4, c=1.1379) — soit en centièmes, trouvé : N, 8.55 ; calculé pour $C^{21}H^{15}N^2O^2$: 8.54.

IV. — Éther oxyde indazyl-o.-benzylique

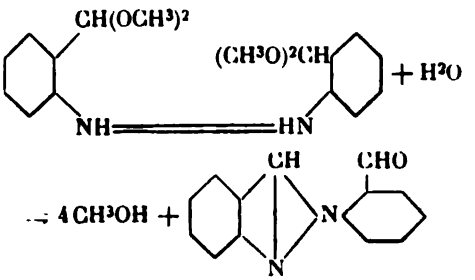
Ce composé se forme lorsqu'on distille dans le vide les éthers-oxydes indazyl-o.-benzyliques :



Il a été décrit antérieurement (1).

V. — Aldéhyde indazyl-o.-benzoïque

Cette aldéhyde se forme quantitativement par saponification de l'acétal-o.-hydrazobenzoïque au moyen des acides dilués :



J'avais indiqué, dans une note parue aux Comptes Rendus, que cette saponification s'effectuait déjà sous la seule influence de l'alcool bouillant ; j'ai reconnu depuis qu'il n'en est rien, et que la décomposition de l'acétal etait due à une impureté dont la nature n'est pas déterminée, mais que nous avons déjà rencontrée plusieurs fois dans l'alcool à 96 0/0 du commerce. L'acide acétique dilué ne paraît pas capable d'hydrolyser l'acétal en question.

(1) *Bull. Soc. chim.* (3), t. **31**, p. 38.
(2) *Comptes rendus*, t. **137**, p. p. 982.

Aldéhyde indazyl-o.-benzoïque. — L'acétal hydrazobenzoïque est dissous dans un peu d'alcool dilué et additionné d'acide chlorhydrique ou d'acide sulfurique à 20 0/0. Après avoir chauffé quelque temps au bain-marie, on laisse refroidir, et on précipite la liqueur qui doit être limpide par un excès de potasse. Le produit est ensuite isolé par un épuisement au benzène et purifié par cristallisation dans l'éther bouillant.

L'aldéhyde indazyl-o.-benzoïque se présente sous la forme d'aiguilles blanches, peu solubles dans l'éther et la ligroïne, fusibles à 95°. Elle est douée de propriétés vésicantes et forme des sels (chlorhydrate, sulfate, azotate) bien cristallisés, notamment le nitrate qui cristallise dans l'acide azotique concentré bouillant en fines aiguilles décomposables vers 124°. L'aldéhyde n'est donc pas oxydée par ce dernier réactif; par contre, l'oxyde d'argent ammoniacal la transforme quantitativement à chaud en acide indazyl-o.-benzoïque. Cette dernière réaction suffit pour établir sa constitution.

Analyse : 0^{gr},3416 de substance ont donné 0^{gr},9489 CO^2 et 0^{gr},1444 H^2O. — 0^{gr},4946 de matière ont fourni 55^{cc},2 d'azote ($t = 14°,5$; $H = 749^{mm},3$; $f = 12^{mm},3$; $c = 1,1519$) — soit en centièmes, trouvé : C, 75,76 ; H, 4,70 ; N, 12,86 — calculé pour $C^{14}H^{10}N^2O$: C, 75,68 ; H, 4,50 ; N, 12,61.

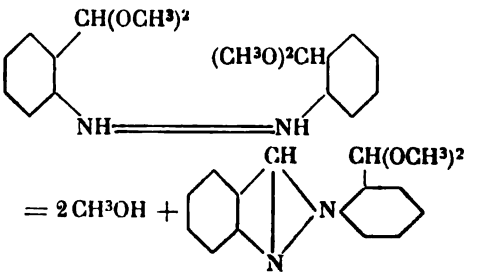
L'*hydrazone* de l'aldéhyde cristallise en petits prismes jaunâtres très peu solubles dans l'alcool et dans l'acide acétique. Elle fond vers 195° en se décomposant.

Analyse : 0^{gr},371 de substance ont donné 55 cc. d'azote ($t = 13°$; $H = 763^{mm},8$; $f = 11^{mm},1$; $c = 1,18272$) — soit en centièmes, trouvé : C, 17,53 — calculé pour $C^{20}H^{16}N^4$: 17,95.

L'*oxime indazylbenzoïque* fond à 223° et la *semicarbazone* vers 252-253°.

IV. — Acétal indazyl-o-benzoïque.

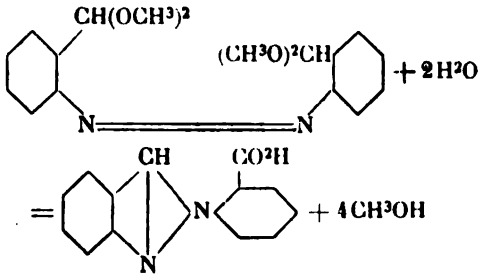
Ce composé se forme lorsqu'on chauffe dans le vide l'acétal o.-hydrazobenzoïque :



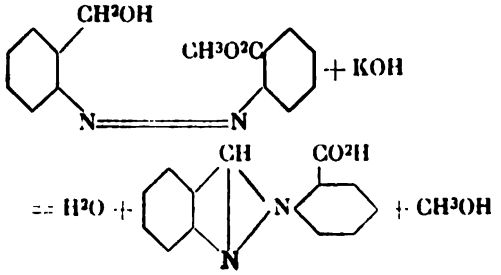
Il est liquide et distille sans décomposition sous pression réduite. Son étude n'a pas été poussée plus loin faute de matière première.

VII. — Acide indazyl-o.-benzoïque.

Cet acide constitue l'un des produits principaux de la réduction de l'alcool o.-nitrobenzylique (voy. le mémoire suivant) et de ses éthers-oxydes (1). Je l'ai obtenu également par d'autres procédés, à savoir : 1° par oxydation de l'aldéhyde correspondante (voy. plus haut) ; 2° par saponification de l'acétal o.-azobenzoïque :

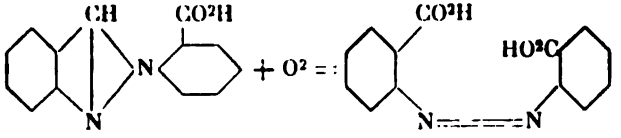


3° par saponification de l'éther-alcool azoïque résultant de la condensation de l'alcool o.-aminobenzylique avec l'o.-nitrosobenzoate de méthyle :



J'indiquerai dans le mémoire suivant comment on retire cet acide du produit brut de la réduction de l'alcool nitrobenzylique. Quant à sa constitution elle a été établie par les faits suivants :

1° L'acide indazylbenzoïque se décompose à la distillation en donnant un peu de phénylindazol ; 2° oxydé par l'acide chromique en solution acétique, il fournit de l'acide o.-azobenzoïque :



(1) *Bull. Soc. chim.* (3), t. **31**, p. 38.

3° enfin, sa formule est confirmée par la synthèse qui en a été faite en partant de l'alcool aminobenzylique et de l'éther nitroso-benzoïque. Les deux premières réactions suffisent d'ailleurs pour établir la présence du noyau indazylique et la position ortho carboxyle.

Préparation de l'acide indazylbenzoïque au moyen de l'acide o.-azobenzoïque. — 30 gr. d'acétal pulvérisé sont chauffés pendant 1 heure au bain-marie avec 200 gr. d'eau et 20 gr. d'acide sulfurique concentré. Au bout de ce temps, le produit est devenu complètement blanc sans se dissoudre notablement. On ajoute un excès d'ammoniaque qui dissout l'acide (17 gr.) tandis qu'il reste une petite quantité d'indazylbenzoate de méthyle insoluble (4gr,2). La transformation est intégrale. L'acide est ensuite reprécipité par addition d'un léger excès d'acide à la liqueur filtrée.

Préparation au moyen de l'alcool aminobenzylique. — 20 gr. d'alcool o.-aminobenzylique sont dissous dans 10 cc. d'acide acétique et additionnés d'une solution bouillante d'o.-nitrosobenzoate de méthyle (1) (9gr,5) dans 70 cc. d'acide acétique. Après 12 heures de repos on filtre, on précipite par l'eau, on épuise à l'éther, on lave la solution éthérée successivement à la soude et à l'acide chlorhydrique dilué, on la sèche et on la distille au bain-marie. Le résidu est constitué par un mélange de 2 produits neutres qu'on peut séparer à peu près complètement par des lavages à l'éther. Le moins soluble fond à 115° ; il est constitué très vraisemblablement par de l'azoxybenzoate de méthyle.

L'autre produit se présente sous la forme d'une masse cristalline rouge extrêmement soluble. Traité à froid par la potasse alcoolique il se dissout, puis peu à peu on observe un dépôt de paillettes blanchâtres, tandis que toute la masse finit par se décolorer. En décomposant ensuite le sel potassique par un acide, on obtient de l'acide indazylbenzoïque presque pur. Il ne se forme pas de quantité appréciable d'indazylbenzoate de méthyle dans la condensation décrite ci-dessus.

J'ai essayé de préparer l'acide azoïque lui-même en condensant l'acide o.-nitrosobenzoïque lui-même avec l'alcool aminobenzylique, mais je n'ai obtenu comme produit défini dans cette réaction que de l'acide o.-azoxybenzoïque fusible à 252-253° (déc.), et je n'ai pas pu isoler de dérivé indazylique. Ce fait n'a rien d'anormal, car M. Bamberger a montré que plus le radical qui supporte le groupement nitrosé est électronégatif, plus la condensation se fait mal

(1) Ciamician et Silber, *D. ch. G.*, t. 34, p. 2044.

Propriétés. — L'acide indazyl-o.-benzoïque cristallise en paillettes nacrées fusibles à 205° (déc.), solubles dans les liquides organiques (sauf la ligroïne), les alcalis et les acides minéraux, très peu solubles dans l'eau. Il se décompose au-dessus de son point de fusion en donnant un peu de phénylindazol et des produits rouges, mais il ne paraît pas s'altérer lorsqu'on le chauffe vers 230° en présence de quinoléine. Traité par l'acide chromique en solution acétique bouillante, il fournit de l'acide o.-azobenzoïque fusible vers 235-236°.

Analyse : 0^{gr},2647 de substance ont donné 0^{gr},6849 CO^2 et 0^{gr},1129 H^2O. — 0^{gr},3102 de matière ont fourni 0^{gr},8035 CO^2 et 0^{gr},1216 H^2O — 0^{gr},3569 de substance ont donné 37^{cc},6 d'ozote ($t = 24°,5$; $H = 759^{mm},3$; $f = 22^{mm},8$; $c = 1,1124$) — soit en centièmes, trouvé : C, 70,57 et 70,64 ; H, 4,74 et 4,35 ; N, 11,72 — calculé pour $C^{14}H^{10}N^2O^2$: C, 78,59 ; H, 4,20 ; N, 11,76.

Le *sel d'argent* constitue un précipité blanc amorphe, presque insoluble dans l'eau.

L'*éther méthylique* $C^6H^4\langle\begin{matrix}CH\\|\\N\end{matrix}\rangle N.C^6H^4.CO^2CH^3$ a été obtenu soit à partir de l'acétal o.-azobenzoïque, soit par éthérification directe de l'acide par l'alcool méthylique et l'acide sulfurique (5 0/0). Il cristallise dans un mélange de benzène et d'éther de pétrole en tables prismatiques fusibles à 73°, solubles dans les liquides organiques usuels sauf la ligroïne ; il distille dans le vide en se décomposant partiellement, et régénère par saponification l'acide correspondant.

Analyse : 0^{gr},2500 de matière ont fourni 0^{gr},6516 CO^2 et 0^{gr},1141 H^2O — soit en centièmes, trouvé : C, 71,08 ; H, 5,07 — calculé pour $C^{15}H^{12}O^2N^2$: C, 71,43 ; H, 4,76.

J'ajouterai à ce qui précède que je n'ai pas réussi à préparer l'acide indazylbenzoïque en appliquant la méthode de M. Paal (réduction par l'étain et l'acide chlorhydrique en solution alcoolique) à l'acide o.-nitrobenzylanthranilique. Ce dernier composé que j'avais préparé il y a plus d'un an, vient d'être décrit récemment par M. Pawlewski (1), dont je puis confirmer pleinement les indications.

En terminant, je tiens à adresser mes meilleurs remerciements à M. Ledru qui m'a prêté son concours dans une partie de ces recherches.

(Laboratoire de 2e année. Institut de chimie appliquée de la Faculté des sciences de Paris.)

(1) *D. ch. G.*, t. 37, p. 391.

N° 164. — Réduction alcaline de l'alcool o.-nitrobenzylique; par M. P. FREUNDLER.

J'ai montré dans une série de mémoires parus au Bulletin depuis une année, que la préparation des azoïques par réduction alcaline des dérivés nitrés est influencée par la position des groupements fixés au noyau. En général, les azoïques se forment moins facilement à partir des dérivés nitrés orthosubstitués qu'à partir de leurs isomères.

J'ai établi en outre que cette influence de la place des substitutions doit être rapportée à trois causes bien distinctes qui sont :

1° Un empêchement stérique (1) favorisant la réaction I;

$$\text{(I)} \qquad R\text{-}NO^2 \rightarrow R\text{-}NHOH \rightarrow R\text{-}NH^2,$$

aux dépens de la réaction II :

$$\text{(II)} \qquad \begin{matrix} R\text{-}NO^2 \\ R\text{-}NO^2 \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} R\text{-}NHOH \\ R\text{-}NHOH \end{matrix} \rightarrow H^2O + \begin{matrix} R\text{-}N \\ \| \\ R\text{-}N \end{matrix};$$

2° Une oxydation partielle ou totale du groupement voisin du radical NO^2 aux dépens de l'oxygène de ce dernier (2);

3° Enfin, une transformation ultérieure des produits normaux de la réaction, provoquée par l'instabilité des azoïques eux-mêmes (3).

Or, ces trois causes agissent simultanément lors de la réduction alcaline de l'alcool o.-nitrobenzylique et elles ont dans ce cas leur effet maximum, de sorte que parmi les produits de la réduction de cet alcool on ne rencontre pas de quantités appréciables d'un azoïque quelconque.

Ces produits de réduction sont les suivants :

1° L'*alcool aminobenzylique* (en très petite quantité) résultant de la réduction directe du dérivé nitré;

2° L'*aldéhyde o.-aminobenzoïque* qui constitue, soit un produit de réduction de l'anthranile, soit un produit d'oxydation et de réduction simultanées de l'alcool nitré;

3° L'*anthranile* sur la formation duquel je reviendrai tout à l'heure;

4° Un *composé jaune*, fusible à 294° en se sublimant, qui répond

1) *Bull. Soc. chim.* (3), t. **31**, p. 149, et suiv.
2) *Ibid.*, t. **31**, p. 38 et 449.
3) *Ibid.*, t. **29**, p. 742. Voy. aussi le mémoire précédent.

à la formule $(C^{14}H^8N^2O^2)^n$. Cette substance dont la nature n'a pas été déterminée, se forme en très petite quantité; on l'obtient plus facilement en faisant agir la soude seule sur l'alcool o.-nitré;

5° L'*acide anthranilique* résultant soit de l'hydrolyse de l'anthranile, soit de l'oxydation et de la réduction simultanées de l'alcool nitré;

6° L'*alcool indazyl-o.-benzylique* qui se forme par déshydratation de l'azoïque normal, l'alcool o.-azobenzylique (voy. le mémoire précédent);

7° L'*acide indazyl-o.-benzoïque* formé grâce à un mécanisme analogue à partir de l'acide-alcool azoïque

(2) $CH^2OH\text{-}C^6H^4\text{-}N{=}N\text{-}C^6H^4\text{-}CO^2H$ (2'),

(voy. le mémoire précédent);

8° Dans une opération seulement, j'ai pu isoler quelques décigrammes d'un *acide azoïque* rouge qui répondait sensiblement à la formule de l'acide-alcool mentionné ci-dessus, et qui avait peut-être échappé à la déshydratation grâce à un traitement plus rapide des produits de la réaction;

9° J'ai établi une seule fois aussi, d'une façon très nette, la présence de *phénylindazol*, en très petite quantité d'ailleurs; celui-ci s'est peut-être formé lors de la distillation des produits neutres par décomposition de l'alcool indazylbenzylique;

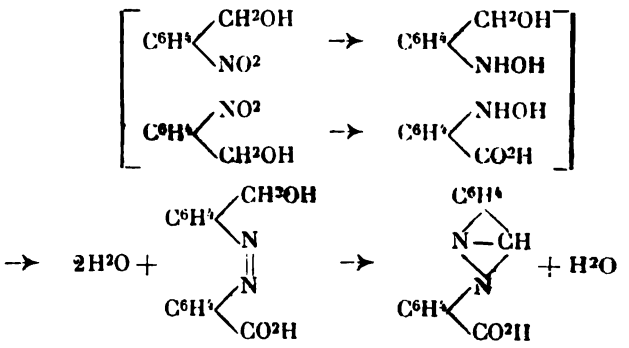
10° Il se forme en outre des résines neutres et acides en quantité très notable (1).

La production de la plupart de ces composés s'explique, comme on le voit, d'une façon extrêmement simple. D'une part, le groupement NO^2 est réduit peu à peu en passant par les stades normaux NHOH, N=N, NH^2 et d'autre part, la fonction alcool est oxydée en fonction aldéhyde ou acide; comme la réaction n'est pas seulement intramoléculaire, mais aussi extramoléculaire, et que l'alcool, la soude et le zinc entrent en même temps en jeu, il en résulte que l'on obtient à peu près tous les produits résultant de la combinaison respective de deux groupements des deux séries et de l'action réciproque de ces groupements.

Ainsi, l'acide indazylbenzoïque s'est formé selon le processus

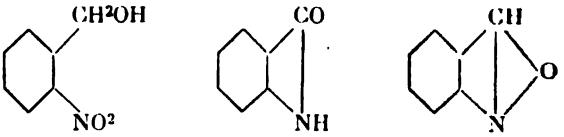
(1) L'un de mes essais a été effectué avec un alcool renfermant quelques centimes d'alcool p.-nitrobenzylique. Ce dernier a été transformé pour ainsi dire intégralement en alcool p.-azobenzylique fusible vers 178°, ce qui met bien en évidence l'influence de la position ortho. — *Analyse :* $0^{gr},2732$ de substance ont fourni $28^{cc},2$ d'azote ($t = 22°,5$; $H = 765^{mm},4$; $f = 20^{mm},2$; $c = 1,1332$ — soit en centièmes, trouvé : N, 11,70; calculé pour $C^{14}H^{12}N^2O^2$. 11,57.

suivant : de deux molécules d'alcool nitré, l'une a fourni de l'alcool o.-hydroxylaminé (réduction), l'autre de l'acide hydroxylaminé (réduction et oxydation); ces 2 molécules hétérogènes se sont soudées sous l'influence de la soude alcoolique pour donner naissance à l'acide-alcool azoïque, lequel s'est ensuite déshydraté :



C'est là le cas le plus complexe, les autres n'exigent pas de développement spécial.

Il y a néanmoins 2 points sur lesquels je désire insister. C'est d'abord la présence de l'anthranile parmi les produits de réduction alcaline de l'alcool o.-nitré. Cette production d'anthranile présente un intérêt considérable au point de vue de sa constitution; en effet, il est impossible de concevoir cette formation si l'on adopte la formule amidique (II), car le passage de l'alcool nitré (I) à cette dernière implique forcément l'intermédiaire de l'acide anthranilique :



I. II. III.

Or, en solution alcaline le carboxyle étant bloqué, la déshydratation ne pourrait se produire. La réaction s'explique par contre fort bien si l'on admet la formule de MM. Friedlaender et Bamberger qui est évidemment la seule vraie; d'après ces auteurs l'anthranile (III) est l'anhydride interne de l'aldéhyde o.-hydroxylaminobenzoïque, produit de réduction et d'oxydation simultanées de l'alcool o.-nitré.

Malheureusement, l'anthranile qui se forme dans la réduction en question s'hydrolyse pour la plus grande partie; de plus, il est

entraîné facilement lorsqu'on chasse l'alcool par distillation; enfin, il est accompagné d'aldéhyde o.-aminobenzoïque, de sorte qu'on ne peut pas le caractériser par son chloromercurate, sa transformation en hydrazone aminobenzoïque, etc. Il se révèle toutefois d'une façon indiscutable par son odeur de cuve d'indigo qui est absolument caractéristique, et aussi par sa résinification à l'air. Il serait néanmoins à désirer qu'on appuie par des preuves plus chimiques l'existence de l'anthranile parmi les produits de réduction de l'alcool o.-nitrobenzylique, existence qui, je le répète, constitue une preuve de plus contre la constitution amidique.

Le second point sur lequel je désire insister est l'absence complète d'acide azobenzoïque et d'acide azoxybenzoïque. Ce fait qui est assez surprenant et dont je ne me hasarderai pas à donner une explication qui est en contradiction avec une expérience effectuée autrefois par M. Jaffé (1). Cet auteur aurait obtenu, en effet, du nitrotoluène et de l'acide azoxybenzoïque en chauffant l'alcool o.-nitrobenzylique avec de la potasse aqueuse. Or j'ai répété l'expérience de M. Jaffé, et j'ai constaté que le prétendu nitrotoluène était constitué par un mélange d'aldéhydes aminobenzoïque et nitrobenzoïque; quant à l'acide azoxybenzoïque, s'il se forme, c'est en tous cas en très petite quantité et il n'a pas pu être caractérisé. Par contre, j'ai pu isoler de l'acide anthranilique et une certaine quantité du composé jaune $C^{14}H^8N^2O^2$. Cette réaction est d'ailleurs à reprendre complètement, et elle est étudiée actuellement d'une façon plus précise par M. Carré.

Quoi qu'il en soit, on voit qu'il n'y a pas de différence essentielle entre l'action de la soude aqueuse et celle de la soude alcoolique.

J'ajouterai, pour terminer, que j'ai effectué également la réduction d'un mélange de nitrobenzène et d'alcool o.-nitrobenzylique. Dans ce cas la réaction est encore plus complexe, aussi me suis-je borné à constater que les produits principaux sont l'azobenzène et le phénylindazol, ce dernier résultant de la déshydratation de l'azoïque normal, l'alcool benzène-azobenzylique.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

La réduction de l'alcool o.-nitrobenzylique a été effectuée plusieurs fois avec des résultats assez constants quant à la nature des produits; par contre les rendements dépendent de beaucoup de conditions, par exemple de la température, de la quantité de soude, de la qualité de la poudre de zinc etc. Les produits principaux

(1) *Hoppe Seyler's; Zeitschrift für Phys.*, t. 2, p. 55.

sont toujours l'alcool indazylbenzylique, l'acide indazylbenzoïque et l'acide anthranilique; ils ont été dosés aussi exactement que possible dans une expérience type qui a fourni les résultats suivants :

Alcool indazylique.....	16 % de l'alcool nitré employé.
Acide indazylique.....	15 —
Acide anthranilique.....	21 —

Je me contenterai de décrire ici rapidement le mode opératoire et la façon dont les divers produits ont été isolés et caractérisés. 95 gr. d'alcool o.-nitré sont dissous dans 380 cc. d'alcool à 96° et additionnés de 30 gr. de soude dissoute dans 70 cc. d'eau. La liqueur est chauffée au bain-marie et additionnée peu à peu de poudre de zinc (1) jusqu'à décoloration complète. Après avoir essoré et lavé l'oxyde de zinc, on concentre la liqueur à 1,000 cc. par distillation, on l'oxyde à fond par l'oxyde mercurique (130 gr.), on la filtre de nouveau, puis on la débarrasse complètement de l'alcool restant par distillation au bain de sel. Le résidu est épuisé finalement par l'éther. On obtient ainsi un extrait éthéré A et un résidu alcalin B.

Extrait A. — Après dessiccation complète, l'éther est distillé au bain-marie, et le résidu fractionné sous pression réduite. On isole de cette façon 3 portions dont la dernière seule est importante.

La première passe vers 120-150° sous 20-25 mm.; elle renferme de l'anthranile, de l'aldéhyde o.-aminobenzoïque et de l'alcool o.-aminobenzylique. Les deux premiers composés sont séparés très facilement du troisième par un entraînement à la vapeur. On obtient ainsi quelques gouttes d'une huile jaune, ayant l'odeur pénétrante de l'anthranile; en traitant cette huile par de la phénylhydrazine on obtient *instantanément* de l'hydrazone o.-aminobenzoïque fusible à 222°, ce qui démontre la présence de l'aldéhyde correspondante. Celle-ci a d'ailleurs été caractérisée par le même procédé dans l'alcool de distillation.

L'alcool aminobenzylique non entraîné a été purifié par dissolution dans l'acide chlorhydrique dilué, reprécipitation par la potasse et cristallisation dans le chloroforme. On l'a identifié par la méthode des mélanges avec de l'alcool synthétique (point de fusion 81°).

La deuxième portion extrêmement faible, passe vers 215-225°

(1) Dans certaines opérations, la réaction s'est emballée aussitôt après la première addition de zinc. Il y aura donc lieu d'étudier l'action de la soude alcoolique seule.

elle est cristallisée en aiguilles, se dissout dans l'acide chlorhydrique moyennement concentré, se reprécipite par addition d'eau et fond à 81-82°. C'est du phénylindazol qu'on a identifié par comparaison avec un produit provenant de la réduction de l'o.-nitrobenzylaniline (Paal).

Enfin, vers 245-250°, il passe de l'alcool indazyl-o.-benzylique qui a été caractérisé à l'état de benzoate. Cet alcool se rencontre également lorsqu'on traite le résidu de l'extrait éthéré par des dissolvants appropriés au lieu de le distiller. Dans aucune circonstance on n'a entrevu d'azoïque.

Résidu B. — Les eaux-mères de l'épuisement sont chauffées pour chasser l'éther, puis additionnées de glace et sursaturées par l'acide chlorhydrique. On perçoit alors très nettement l'odeur de l'acide cyanhydrique, tandis qu'il se forme un précipité grisâtre abondant. Le tout est épuisé plusieurs fois par l'éther qui ne dissout qu'une partie du précipité. On obtient ainsi un résidu R, un extrait éthéré E et une solution aqueuse chlorhydrique S.

Le résidu R est constitué en majeure partie par des résines solubles dans l'alcool et dans les alcalis et dont je n'ai rien pu tirer; la portion insoluble dans l'alcool est cristalline et fond vers 294°. C'est le corps $C^{14}H^{8}N^{2}O^{2}$ dont j'ai établi la composition par l'analyse — 0gr,372 de matière ont donné 0gr,9668 CO^2 et 0gr,1196 H^2O; 0gr,3087 de substance purifiée par sublimation ont fourni 0gr,8053 CO^2 et 0gr,0998 H^2O; 0gr,1528 de substance ont donné 16cc,2 d'azote ($t = 21°$; $H = 768^{mm},5$; $F = 18^{mm},5$; $C = 1,1463$) — soit en centièmes, trouvé : C, 70.88 et 71.15; H, 3.57 et 3.59; N, 12.15 — calculé pour $C^{14}H^{8}N^{2}O^{2}$: 71.19; 3.39; N, 11.86.

Cette substance dont l'étude est reprise actuellement, se sublime facilement, se dissout à peine dans les solvants organiques usuels, et elle est insoluble dans les acides et les alcalis à froid.

La portion F, soluble dans l'éther possède un aspect cristallin; elle est constituée essentiellement par de l'acide indazylbenzoïque qu'on peut purifier par cristallisation dans l'alcool faible. Les eaux-mères de cet acide abandonnent un peu de résine et quelques cristaux rouges fusibles à 195° (déc.), qui ont pu être isolés et analysés et qui sont probablement l'acide-alcool azoïque mentionné plus haut.

Analyse. — 0gr,1718 de matière ont donné 0gr,4140 CO^2 et 0gr,0864 H^2O — soit en centièmes, trouvé: 65.72; 4.29 calculé pour $C^{14}H^{12}N^{2}O^{3}$: 65.63; 4.69.

Enfin la solution aqueuse S' renferme de l'acide anthranilique

qu'il est facile d'isoler à l'état de sel de cuivre; ce dernier étant décomposé par l'hydrogène sulfuré a fourni quelques grammes d'acide fusible à 144-145°.

(Laboratoire de 2e année, Institut de chimie appliquée de la Faculté des sciences de Paris.)

N° 165. — Sur la recherche de l'anthranilate de méthyle et sur quelques-uns de ses dérivés; par M. P. FREUNDLER

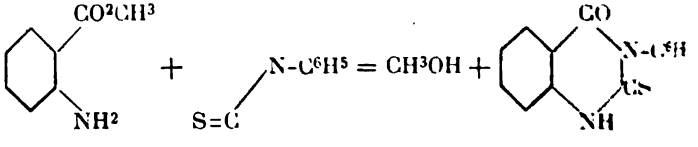
Ayant eu récemment l'occasion de m'occuper accessoirement de l'anthranilate de méthyle, j'ai été amené à rechercher un dérivé de ce dernier qui pût servir à le caractériser.

Je me suis adressé d'abord au *picrate* qui ne paraît pas avoir été décrit, et qui s'obtient facilement en mélangeant des solutions alcooliques chaudes des deux composants. Ce picrate cristallise en belles aiguilles jaunes, fusibles à 103,5-104°, assez soluble dans l'alcool.

L'analyse de ce composé a fourni les chiffres suivants : 0gr,3 de substance ont donné 41cc,7 d'azote ($t = 21°,6$; $H = 762$ mm, $f = 19^{cc},1$; $c = 1.1342$) — soit en centièmes, trouvé : N, 14.32; calculé pour $C^{14}H^{12}N^4O^9$: N, 14.74.

Ce picrate ne se prête pas bien à la recherche de l'anthranilate de méthyle à cause de sa grande solubilité. Aussi ai-je essayé d'obtenir un dérivé plus maniable en condensant l'isosulfocyanate de phényle avec l'éther anthranilique.

Lorsqu'on chauffe au bain-marie un mélange équimoléculaire des deux corps, on constate qu'au bout de deux ou trois heures la masse s'est complètement solidifiée. Le produit de la réaction est cristallin, soluble dans la soude, à peine soluble dans l'alcool bouillant; il fond au-dessus de 300° en se sublimant déjà vers 160-170°. J'ai pu l'identifier avec la *céto*-H-*N*-*phényl*-*3*-*thio*-*4*-*tétrahydroquinazoline* obtenue par M. Mac Coy (1) en partant de l'acide anthranilique. La réaction qui s'effectue peut-être en deux phases, sera représentée par l'équation :



Cette thioquinazoline se prête parfaitement à la caractéris-

(1) *D. ch. G.*, t, 30, p. 1688.

de l'anthranilate de méthyle (en l'absence, bien entendu d'autres éthers anthraniliques); il suffira en effet d'entraîner le produit en présence de carbonate de soude, d'isoler l'anthranilate par des épuisements à l'éther, de chasser l'éther au bain-marie et de chauffer le résidu à 100 ou 120° avec un léger excès d'isosulfocyanate. Après trois ou quatre heures, on ajoutera un peu d'alcool, on chauffera quelque temps à l'ébullition pour désagréger la masse, on laissera refroidir complètement, on essorera, et on séchera le produit à l'étuve à 100-120°.

Cette méthode qui me semble plus commode que celle de M. Hesse et celle de M. Erdmann, pourra être employée dans la plupart des cas pour doser très approximativement l'anthranilate.

Ainsi 5^{gr},1 d'anthranilate pur, rectifié dans le vide, m'ont donné après le traitement indiqué plus haut, 8^{gr},4 du dérivé quinazolique, ce qui correspond à près de 98 0/0 de la théorie.

Je me suis servi de ce procédé pour contrôler l'exactitude d'un travail de M. Schmidt (1), qui a été discuté et mis en doute, il y a trois ou quatre ans. M. Schmidt est le premier qui ait préparé l'anthranilate de méthyle; il l'a obtenu en chauffant l'anhydride isatoïque avec de l'alcool méthylique en vase clos, à 150° et il indique qu'il se forme en même temps de l'isatoate de méthyle. Toutefois, cet auteur décrit l'anthranilate comme un liquide et il ne mentionne pas son odeur. Bien que l'analyse du produit ait été faite et concorde avec la formule, on a prétendu d'autre part que l'absence d'odeur et la consistance liquide du produit infirmaient absolument son identité avec l'anthranilate de méthyle.

Les expériences de M. Schmidt présentant toutes les garanties d'exactitude, j'ai pensé qu'il serait intéressant de trancher définitivement la question, en utilisant pour cela les dérivés caractéristiques mentionnés plus haut.

Selon les indications de M. Schmidt, j'ai chauffé 5 gr. d'acide isatoïque avec 15 gr. d'alcool méthylique en vase clos, à 150° pendant six à huit heures. J'ai séparé l'anthranilate formé par entraînement à la vapeur en présence de carbonate de soude, je l'ai isolé par l'éther et transformé en *picrate* fusible à 103,5-104°, identique à un échantillon synthétique.

J'ajouterai que l'anhydride isatoïque employé dans ces recherches a été préparé par oxydation de l'isatine; je l'ai purifié par cristallisation dans l'acétone, et je l'ai analysé pour en établir la pureté : 0^{gr},1265 de matière ont donné 31^{cc},8 d'azote (t 21°,5;

(1) *Journ. f. prakt. Ch.* (2), t. 36, p. 374.

$H = 756^{cc},2$; $f = 19^{cc},05$; $c = 1.12476$) — soit en centièmes, trouvé : 8,39 ; calculé pour $C^8H^5NO^3$: 8.59.

D'ailleurs, l'anhydride isatoïque fond à 252-253° (corr.) en se décomposant (et non à 240°), de sorte qu'il est facile de constater qu'il ne renferme pas d'acide anthranilique.

La formation d'anthranilate étant ainsi établie, j'ai déterminé la quantité de ce corps formée dans l'expérience de M. Schmidt en utilisant la méthode à l'isosulfocyanate. En partant de $5^{gr},5$ d'anhydride isatoïque pur, j'ai obtenu $2^{gr},4$ de cétothioquinazoline, ce qui correspond à une transformation de 28 0/0 de l'anhydride isatoïque en anthranilate. Il est bien entendu que cette proportion est un minimum, très approché d'ailleurs de la quantité réelle.

(Laboratoire de 2e année, Institut de chimie appliquée de la Faculté des sciences de Paris.)

N° 166. — Recherches sur le mécanisme de la circulation des composés odorants chez la plante ; par MM. Eug. CHARABOT et G. LALOUE.

Nous avons fait connaître dans deux mémoires antérieurs (1) les résultats de nos études sur la distribution de quelques substances organiques, acides volatils et composés odorants, dans le géranium et dans le mandarinier. Il convient maintenant de préciser ces résultats par des recherches analogues et d'envisager leur généralisation. Dans ce but, nous avons entrepris des expériences sur l'oranger (*Citrus bigaradia*) dont les feuilles et les tiges renferment une huile essentielle à composition assez complexe pour offrir un vaste champ d'étude et formée cependant de principes dont la parenté étroite permet de saisir les liens d'origine.

L'un de nous, en collaboration avec M. Hébert (2), a montré que les huiles essentielles prennent naissance notamment dans les organes chlorophylliens ; le travail dont nous allons faire l'exposé permettra de tracer l'itinéraire suivi dans la plante par les composés terpéniques et de déterminer les mécanismes qui président à leur circulation. Nos études ont porté sur de jeunes pousses coupées le 23 juin 1903 et sur des branches vieilles prélevées en même temps sur les mêmes arbres.

(1) Charabot et Laloue, *Bull. Soc. chim.* (3), t. 29, p. 838 ; t. 31, p. 1[illegible]. (Dans ce mémoire, p. 196, lignes 14 et 15, permuter les nombres 0,[illegible] et 0,1556 ; p. 206, ligne 15, au lieu de : *feuilles*, lire : *tiges*.)

(2) Charabot et Hébert, *Bull. Soc. chim.* (3), t. 31, p. 402.

Développement des feuilles et des tiges. Eau et matière sèche.

1er STADE : *Jeunes pousses.* — A l'état frais, les jeunes pousses renferment :

Feuilles	72.7 %
Tiges	27.3

299 feuilles pèsent 100 gr., d'où :

Poids d'une feuille	0gr,334
Poids de tige correspondant a une feuille	0,125

Le dosage de l'eau par dessiccation à 105° jusqu'à poids invariable a donné les résultats suivants :

	Matière sèche.	Eau.
Feuilles	36.4 %	63.6 %
Tiges	40.1	59.9
Rameaux entiers	37.4	62.6

Les tiges sont, on le voit, un peu moins riches en eau que les feuilles.

2e STADE : *Rameaux vieux.* — Les rameaux vieux, à l'état frais, contiennent :

Feuilles	52.6 %
Tiges	47.4

Le poids de 195 feuilles est de 100 gr. ; on en déduit les résultats que voici :

Poids d'une feuille	0gr,513
Poids de tige correspondant à une feuille	0,462

On constate donc que, comme cela a lieu chez le mandarinier, la tige subit un accroissement plus notable que la feuille.

Les proportions de matière sèche et d'eau sont les suivantes :

	Matière sèche.	Eau.
Feuilles	47.1 %	52.9 %
Tiges	57.2	42.8
Rameaux entiers	51.9	48.1

Il résulte de la comparaison entre ces nombres et ceux relatifs au 1er stade que *les feuilles et les tiges sont de moins en moins riches en eau. La diminution de la proportion d'eau est plus notable chez la tige que chez la feuille.*

Acidité volatile.

Les résultats que nous donnons ci-dessous représentent la

moyenne des nombres, d'ailleurs concordants, fournis par plusieurs déterminations :

	1er stade. *Jeunes pousses.* Acidité volatile en cc. d'acide 1/50 normal p. 100 de matière		2e stade. *Rameaux verts.* Acidité volatile en cc. d'acide 1/50 normal p. 100 de matière	
	fraîche.	sèche.	fraîche.	sèche.
Feuilles.....	19,4	53,3	17,6	37,4
Tiges.... Ecorce.....	8,8	21,9	8,5	14,8
Tiges.... Bois dépouillé de l'écorce.	5,3	13,2	3,75	6,6

Ainsi que nous l'avons constaté chez le mandarinier, *l'acidité volatile décroît depuis la feuille jusqu'au bois, et, dans un même organe, elle est plus notable lorsque celui-ci est jeune que lorsque son développement est plus avancé.*

Comparons l'acidité volatile d'une feuille jeune à celle d'une feuille vieille :

Acidité volatile d'une feuille	
jeune.	vieille.
0cc,065	0cc,090

On voit que, *en valeur absolue, la quantité d'acide volatil est plus élevée chez une feuille vieille que chez une feuille jeune.*

Cette conclusion est identique à celle que nous avons été conduits à formuler lors de notre étude sur le mandarinier.

Composés terpéniques.

Dans notre dernier mémoire, nous avons fait remarquer que chez le mandarinier, au fur et à mesure de la végétation, les substances qui constituent l'huile essentielle se répartissent entre la feuille et la tige de façon que les plus solubles s'accumulent dans la feuille et les moins solubles dans la tige. On constate entre l'essence des tiges et celle des feuilles les mêmes différences de composition qu'entre la partie de l'essence que l'on recueille par décantation et celle que l'on extrait de l'eau de distillation.

Il s'agissait alors d'entreprendre la généralisation de ces faits par l'examen attentif des hypothèses qu'ils appellent.

Pour cela nous avons effectué deux séries d'expériences dans les conditions que nous allons préciser :

1er STADE : *Jeunes pousses.* — Le 23 juin 1903, nous avons coupé 38kg,4 de jeunes pousses qui renfermaient 27kg,9 de feuilles et 10kg,5 de tiges. Nous avons distillé séparément ces feuilles et

ces tiges après les avoir broyées et en ayant soin d'épuiser complètement les eaux au moyen de l'éther de pétrole.

Les résultats obtenus forment le tableau que voici :

	Poids de jeunes pousses : 38ᵏᵍ,4.	
	Feuilles : 27ᵏᵍ,9.	Tiges : 10ᵏᵍ,5.
	gr	gr
Essence obtenue par décantation....	49,95	6,15
Essence extraite des eaux (1).....	15,73	6,62
Essence totale.....	65,68	12,77

Les caractères physiques de ces essences étaient les suivants :

	FEUILLES JEUNES.			TIGES JEUNES.		
	Essence obtenue par décantation.	Essence extraite des eaux.	Essence totale.	Essence obtenue par décantation.	Essence extraite des eaux.	Essence totale.
Densité à 20°.....	0,8798	0,8861	0,8813	0,8924	0,8890	0,8907
Pouvoir rotatoire ($l = 100^{mm}$)....	—8°10	—1°29′	—6°32′	—5°01′	—1°09′	—3°01′

Les déterminations des constantes physiques effectuées, nous avons mélangé à chaque essence obtenue par décantation l'essence correspondante extraite des eaux, de façon à reconstituer l'huile essentielle contenue réellement dans la plante et c'est avec cette dernière qu'ont été effectuées les diverses analyses dont nous indiquerons plus loin les résultats. Au préalable, déduisons des données précédentes les proportions d'huile essentielle contenues dans la feuille et dans la tige au premier stade de la végétation :

Proportion d'huile essentielle extraite en juin 1903 de 100 p. de :					
feuilles jeunes		tiges jeunes		rameaux entiers	
fraîches.	sèches.	fraîches.	sèches.	frais.	secs.
0,2354	0,6467	0,1216	0,3032	0,2043	0,5463

(1) On avait recueilli 32 litres d'eau dans la distillation des feuilles et 25 litres dans celle des tiges.

Comme chez le mandarinier encore, nous constatons que, *chez l'oranger, les feuilles jeunes sont deux fois plus riches en huile essentielle que les tiges.*

Nous allons maintenant faire connaître la quantité d'huile essentielle contenue dans une feuille et celle contenue dans le poids de tige correspondant à une feuille :

Poids d'essence contenu dans	
une feuille jeune.	le poids de tige correspondant à une feuille.
$0^{mgr},786$	$0^{mgr},152$

On voit que, en valeur absolue, la feuille renferme environ 5 fois plus d'essence que la tige, au premier stade de la végétation. Nous avons observé un rapport identique en ce qui concerne le mandarinier.

Pour étudier d'une façon plus précise la distribution des composés terpéniques et le mécanisme qui préside à leur circulation, nous allons indiquer les résultats de l'analyse des huiles essentielles extraites respectivement des feuilles et des tiges. Cette analyse comporte le dosage des éthers composés, des alcools, et, en particulier, du linalol et du géraniol. Le dosage des éthers et celui de l'alcool total ont été effectués par des méthodes connues. Pour doser le géraniol, ou plutôt à la fois le géraniol et le nérol, nous avons employé une méthode qui n'est pas d'une rigueur absolue, mais qui fournit des résultats tout à fait comparatifs. On chauffe pendant deux heures au bain-marie, dans un ballon surmonté d'un réfrigérant ascendant, 2 gr. d'essence, 2 gr. d'anhydride phtalique et 2 gr. de benzène. Le géraniol s'éthérifie à l'inverse de ce qui a lieu pour le linalol. On ajoute 60 cc. de potasse aqueuse demi-normale et l'on agite jusqu'à dissolution complète de l'acide. On fait ensuite un titrage au moyen de l'acide sulfurique demi-normal, et on détermine la quantité de potasse nécessaire pour neutraliser 2 gr. d'anhydride phtalique. On déduit facilement de ces nombres la quantité de potasse qui correspond au géraniol combiné avec l'anhydride phtalique, et ensuite la proportion de géraniol dans l'essence. Si l'on veut doser le géraniol total, on opère sur le produit saponifié qui provient du dosage des éthers. Pour doser le géraniol libre, on opère sur l'essence elle-même. Le linalol se détermine par différence entre la proportion d'alcool total et celle de géraniol.

Toutes les analyses, faites en double, ont donné des résultats très concordants dont voici les moyennes :

	Essence de feuilles jeunes.	Essence de tiges jeunes.	Essence de rameaux entiers.
Éthers (calc. en CH^3-$COOC^{10}H^{17}$).	30.8 %	39.0 %	32.1 %
Alcool :			
Combiné	24.2	30.6	25.2
Libre	31.3	28.4	30.8
Total	55.5	59.0	56.0
Alcool combiné	43.6	51.9	45.0
Alcool total	100	100	100
Géraniol (1) :			
Combiné	8.3	»	»
Libre	4.2	»	»
Total	12.5	»	»
Linalol (2) :			
Combiné	15.9	»	»
Libre	27.1	»	»
Total	43.0	»	»
Composition centésimale de la portion alcoolique combinée :			
Géraniol	34.3	»	»
Linalol	65.7	»	»
Composition centésimale de la portion alcoolique libre :			
Géraniol	13.4	»	»
Linalol	86.6	»	»
Composition centésimale de la portion alcoolique totale :			
Géraniol	22.5	»	»
Linalol	77.5	»	»

Pour contrôler les résultats du dosage du géraniol et dès lors ceux de la détermination du linalol, en ce qui concerne leur valeur comparative, nous ne nous sommes pas bornés à répéter plusieurs fois les expériences (nous avons cependant obtenu ainsi des nombres ne différant guère que de 0,2 ou au plus de 0,5) ; nous avons encore étudié la diminution de pouvoir lévogyre subie par l'essence pendant son éthérification au moyen de l'anhydride acétique. Cette diminution est d'autant plus grande que la proportion de linalol est également plus grande. Nous avons généralement trouvé une proportionnalité entre la teneur en linalol d'une essence et l'abaissement de son pouvoir lévogyre par acétylation. Avec l'essence de tiges jeunes, nous n'avons pu faire une analyse complète, le produit ayant été utilisé pour d'autres essais, mais nous avons noté la diminution de son pouvoir lévogyre par acétylisation et trouvé

(1) Le nérol est compté avec le géraniol.
(2) Avec le linalol se trouve compté le terpinéol.

pour cette diminution 5°22′ au lieu de 7°32′, diminution relative à l'essence de feuilles. Il paraît en résulter que cette dernière essence est plus riche en linalol et moins riche en géraniol que l'essence de tiges. Mais bornons-nous aux conclusions qui se dégagent d'expériences plus rigoureuses.

Au début de la végétation, l'essence de feuilles est moins riche en éthers, moins riche en alcool total que l'essence de tiges. Le rapport entre l'alcool combiné et l'alcool total est, dans la feuille, plus faible que dans la tige. Nous verrons plus loin ce qu'il y a lieu de déduire de ces faits.

Il est intéressant de rapporter les résultats à 100 parties de matière végétale fraîche, à 100 parties de matière végétale sèche et à l'unité d'organe.

Feuilles jeunes.

	Proportion p. 100 de matière		Poids contenu dans une feuille mgr.
	fraîche.	sèche.	
Éthers	0,0725	0,2000	0,242
Alcool :			
Combiné	0,0570	0,1566	0,190
Libre	0,0737	0,2025	0,246
Total	0,1307	0,3591	0,437
Géraniol :			
Combiné	0,0195	0,0536	0,065
Libre	0,0099	0,0272	0,033
Total	0,0294	0,0808	0,098
Linalol :			
Combiné	0,0375	0,1030	0,125
Libre	0,0638	0,1752	0,213
Total	0,1013	0,2782	0,338

Tiges jeunes.

	Proportion p. 100 de matière		Poids contenu dans la portion de tige correspondant à une feuille mgr.
	fraîche.	sèche.	
Éthers	0,0474	0,1182	0,059
Alcool :			
Combiné	0,0872	0,0928	0,047
Libre	0,0345	0,0860	0,043
Total	0,0717	0,1788	0,090

Il résulte de la comparaison des feuilles jeunes aux tiges correspondantes que chez celles-ci les proportions de chacun des divers composés terpéniques qui constituent l'essence sont sensiblement moindres que chez les feuilles. Il en est de même en ce qui concerne les quantités absolues de ces substances contenues dans une feuille et dans la portion de tige qui lui correspond.

2e STADE : *Rameaux vieux.* — Les rameaux vieux ont été prélevés le 23 juin 1903, sur les arbres mêmes ayant fourni les jeunes pousses pour l'étude qui précède. $52^{kg},3$ de rameaux anciens ont fourni $27^{kg},5$ de feuilles et $24^{kg},8$ de tiges que nous avons soumis séparément à la distillation. Nous avons recueilli 32 litres d'eau dans la distillation des feuilles et 30 litres dans celle des tiges. Voici les résultats de l'opération :

	Poids de rameaux vieux : $52^{kg},3$.	
	Feuilles : $27^{kg},5$.	Tiges : $24^{kg},8$.
	gr	gr
Essence obtenue par décantation.....	63,55	12,81
— extraite des eaux.....	17,26	5,23
— totale.....	**80,81**	**18,04**

Les constantes physiques de ces diverses essences sont les suivantes :

	FEUILLES VIEILLES.			TIGES VIEILLES.		
	Essence obtenue par décantation.	Essence extraite des eaux.	Essence totale.	Essence obtenue par décantation.	Essence extraite des eaux.	Essence totale.
Densité à 20°.....	0,8803	0,8905	0,8836	0,8983	0,8954	0,8962
Pouvoir rotatoire ($l = 100^{mm}$)...	$-2°35'$	$-4°01'$	$-1°10'$	$-6°33'$	$-0°44'$	$-4°41'$

Comme pour les produits prélevés au 1er stade du développement des feuilles, nous avons, après la détermination des constantes physiques, mélangé les essences obtenues par décantation aux essences correspondantes extraites des eaux, de façon à reconstituer l'essence telle qu'elle se trouve dans la plante.

Mettons en évidence les rendements :

Proportion d'huile essentielle contenue dans 100 p. de :					
feuilles vieilles		tiges vieilles		rameaux entiers	
fraîches.	sèches.	fraîches.	sèches.	frais.	secs.
0,2938	0,6237	0,0727	0,1271	0,1889	0,3640

Dans la matière sèche, la proportion d'huile essentielle diminue pendant la végétation et cette diminution est surtout sensible dans la tige. Nous arrivons encore à une conclusion identique à celle que nous a fourni l'étude du mandarinier.

Les feuilles sont toujours plus riches en huile essentielle que les tiges et la différence va en s'accentuant, cela résulte des nombres obtenus et de la conclusion que nous venons de formuler.

Poids d'essence contenu dans	
une feuille vieille.	le poids de tige correspondant à une feuille.
$1^{mgr},507$	$0^{mgr},336$

Nous voyons que, *au second stade considéré, la quantité d'huile essentielle contenue dans une feuille est devenue environ le double de ce qu'elle était au premier stade. Il en est à peu près de même de la quantité d'essence contenue dans la portion de tige correspondant à une feuille; cependant, dans la tige, l'augmentation est relativement plus grande que dans la feuille.* Dans l'intervalle des deux stades considérés, le poids d'huile essentielle qui apparaît dans chaque feuille est de : $1^{mgr},507 - 0^{mgr},786 = 0^{mgr},721$, le poids d'essence formé ou accumulé dans la portion de tige correspondant à une feuille est de : $0^{mgr},336 - 0^{mgr},152 = 0^{mgr},184$, au total : $0^{mgr},905$.

L'analyse des huiles essentielles nous a fourni les résultats que nous allons réunir dans le tableau qui va suivre. Le géraniol a été dosé comme il a été dit plus haut et les nombres qui s'en déduisent pour les teneurs en linalol total ont été controlés, en ce qui concerne leur grandeur relative, en déterminant la diminution de pouvoir rotatoire gauche que subit l'essence par acétylation. Ce pouvoir rotatoire a baissé de 4°02' dans l'essence de feuilles, de 7°17' dans l'essence de tiges.

	Essence de		
	feuilles vieilles.	tiges vieilles.	rameaux entiers.
Éthers (calc. en CH^3-$COOC^{10}H^{17}$).	31.1 %	62.0 %	36.7 %
Alcool :			
Combiné	24.5	48.7	28.9
Libre	30.0	3.2	25.1
Total	54.5	51.9	54.0
Alcool combiné	44.8	93.8	53.5
Alcool total	100	100	100
Géraniol :			
Combiné	8.8	8.3	•
Libre	6.2	2.6	•
Total	15.0	10.9	•
Linalol :			
Combiné	15.7	40.4	•
Libre	23.8	0.6	•
Total	39.5	41.0	•

	Essence de feuilles vieilles.	Essence de tiges vieilles.	Essence de rameaux entiers.
Composition centésimale de la portion alcoolique combinée :			
Géraniol	35.9	17.0	»
Linalol	64.1	83.0	»
Composition centésimale de la portion alcoolique libre :			
Géraniol	20.7	81.2	»
Linalol	79.3	18.8	»
Composition centésimale de la portion alcoolique totale :			
Géraniol	27.5	21.0	»
Linalol	72.5	79.0	»

L'essence de feuilles vieilles est, on le voit, très sensiblement moins riche en éther que l'essence de tiges. La première renferme une proportion plus notable d'alcool total (contrairement à ce qu'il en était au premier stade), moins de géraniol, enfin plus de linalol que la seconde. Nous avons vu que, chez la tige jeune, l'essence était plus riche en géraniol que chez la feuille jeune.

Dans l'intervalle compris entre les deux stades considérés, il s'est produit dans l'essence de feuilles une faible augmentation de la proportion d'éthers, de la valeur du rapport combiné à l'alcool total et de la proportion de géraniol total; par contre, on observe une diminution de la proportion de linalol total; la composition du mélange d'éthers ne varie pas sensiblement, tandis que le mélange alcoolique libre s'enrichit en géraniol. Les transformations subies par l'essence de tiges pendant le développement de ces organes consistent dans une augmentation notable de la proportion d'éthers et dans une diminution sensible de la proportion d'alcool total.

Si nous examinons la composition des huiles essentielles que fourniraient d'une part les *rameaux jeunes entiers*, d'autre part les *rameaux vieux entiers* également, nous constatons que, *au cours de la végétation une portion des alcools s'éthérifie*, puisque le rapport de l'alcool combiné à l'alcool total augmente; nous constatons aussi qu'*une autre portion des alcools se déshydrate*, on voit en effet leur proportion diminuer alors que la proportion d'éther augmente. Ces constatations sont d'ailleurs conformes aux conclusions générales formulées antérieurement par l'un de nous en ce qui concerne l'évolution des composés terpéniques.

Rapportons les résultats de nos analyses à 100 parties de matière végétale fraîche, à 100 parties de matière végétale sèche et à l'unité d'organe.

Feuilles vieilles.

	Proportion p. 100 de matière		Poids contenu dans une feuille
	fraîche.	sèche.	mgr
Éthers	0,0914	0,1940	0,487
Alcool :			
Combiné	0,0720	0,1528	0,369
Libre	0,0881	0,1871	0,452
Total	0,1601	0,3399	0,821
Géraniol :			
Combiné	0,0259	0,0549	0,133
Libre	0,0182	0,0387	0,093
Total	0,0441	0,0936	0,226
Linalol :			
Combiné	0,0461	0,0979	0,237
Libre	0,0699	0,1484	0,359
Total	0,1160	0,2463	0,596

Tiges vieilles.

	Proportion p. 100 de matière		Poids contenu dans la portion de tige correspondant à une feuille
	fraîche.	sèche.	mgr
Éthers	0,0441	0,0788	0,208
Alcool :			
Combiné	0,0354	0,0619	0,164
Libre	0,0023	0,0041	0,011
Total	0,0377	0,0660	0,175
Géraniol :			
Combiné	0,0060	0,0105	0,028
Libre	0,0019	0,0033	0,009
Total	0,0079	0,0138	0,037
Linalol :			
Combiné	0,0294	0,0513	0,136
Libre	0,0004	0,0008	0,002
Total	0,0298	0,0521	0,138

En formulant nos remarques relatives à l'évolution des composés terpéniques, nous avons eu soin d'envisager non pas les essences correspondant aux divers organes (feuilles et tiges) séparés, mais bien l'essence contenue dans les rameaux entiers. Nous allons montrer en effet que, comme dans le mandarinier, une circulation de substances se produit ici. Dans ces conditions, la composition de l'huile essentielle d'un organe est modifiée non seulement par les transformations chimiques qu'elle subit, mais encore par les substances qu'elle reçoit des organes voisins ou qu'elle déverse dans ceux-ci. Si les produits odorants se métamorphosaient dans un organe sans l'abandonner, nous constaterions dans l'essence de feuilles, où la proportion d'éther augmente, que l'éthérification s'est effectuée aux dépens du géraniol plutôt qu'aux

dépens du linalol. Or, tout en constatant une augmentation de la proportion de géraniol total et une diminution de la proportion de linalol total, nous n'observons pas de variation sensible dans les proportions de géraniol et de linalol combinés. Il y a donc lieu d'admettre qu'une circulation s'est établie entre la feuille et la tige en ce qui concerne les composés odorants.

Ce raisonnement nous a conduits à rechercher si, comme nous l'avons constaté dans un autre cas, les principes les plus solubles ne tendraient pas à enrichir l'essence dans la feuille, l'essence de tiges se concentrant en produits moins solubles.

Aussi avons-nous voulu examiner parallèlement les différences qui existent d'une part entre l'essence de feuilles et celle de tiges, d'autre part entre l'essence qui ne se dissout pas lorsqu'on rectifie l'essence de petit grain et l'essence qui reste en solution dans l'eau. Dans ce but, nous avons soumis à la distillation avec la vapeur d'eau 500 gr. d'essence de petit grain du Paraguay (essence de rameaux d'oranger). Nous avons obtenu 466 gr. d'essence et recueilli 40 lit. d'eau. Cette eau a été épuisée à deux reprises différentes au moyen de l'éther de pétrole qui, à l'évaporation, a abandonné ensuite $8^{gr},28$ d'essence.

Les propriétés des deux produits ainsi séparés étaient les suivantes :

	Essence extraite de l'eau.	Essence non dissoute.
Densité à 20°	0,8256	0,8847
Pouvoir rotatoire ($l = 100^{mm}$)	$+4°18'$	$+2°20'$

Le tableau que voici renferme les résultats de l'analyse des deux essences.

	Portion extraite de l'eau.	Portion non dissoute.
Éthers (calc. en CH^3-$COOC^{10}H^{17}$)	6.2 %	48.7 %
Alcool :		
Combiné	4.9	38.3
Libre	55.9	15.4
Total	60.8	53.7
Alcool combiné	8	71.3
Alcool total	100	100
Géraniol total	22.7	13.1
Linalol total	38.1	10 6
Composition centésimale de la portion alcoolique totale :		
Géraniol	37.3	21.1
Linalol	62.7	75.6

Ce tableau, comparé à celui relatif à la composition des essences au second stade de la végétation, montre que l'essence de tiges présente avec l'essence de feuilles des différences dans le même

sens que celles qui existent entre l'essence se séparant spontanément des eaux de distillation et l'essence restée en dissolution dans ces eaux. Ces différences sont, on le voit, les suivantes : l'essence non dissoute est plus riche en éthers, moins riche en alcool total et en géraniol, plus riche en linalol que l'essence extraite des eaux, la portion alcoolique de la première renferme une proportion de géraniol moindre que celle de la seconde. En résumé, *la composition de l'essence de tiges correspond à un produit moins soluble que l'essence de feuilles*, résultat identique à celui auquel nous avons été conduits en examinant le cas du mandarinier.

Conclusions. — Nous avons, au fur et à mesure qu'elles se dégageaient des faits expérimentaux, formulé nos conclusions; nous ne les reproduirons pas ici, mais nous essayerons de faire ressortir le mécanisme qui préside à la circulation de l'huile essentielle dans la plante.

Des recherches effectuées dans un ordre d'idées très voisin par MM. Charabot et Hébert (1) tendent à montrer que les huiles essentielles trouvent leur origine dans les organes verts et notamment dans la feuille. Le présent travail et nos études faites sur le mandarinier viennent d'ailleurs à l'appui de cette conclusion en ce qui concerne plus spécialement le rôle de la feuille dans la formation active des composés terpéniques.

Une partie de l'huile essentielle est dissoute par l'eau qui circule dans la plante. Or, les transformations chimiques que subissent les composés terpéniques sont telles que l'essence contenue dans la tige devient moins soluble que celle contenue dans la feuille. La différence, faible au début, croît au fur et à mesure de la végétation. Il en résulte que le nombre de molécules de composés terpéniques en solution chez la tige devient inférieur, et cela de plus en plus, au nombre de molécules de ces mêmes composés dissous chez la feuille. En d'autres termes, la pression osmotique tend à diminuer constamment dans la tige, si bien qu'une certaine quantité d'essence quitte la feuille pour s'y rendre, appelée par les lois de la diffusion. Et alors, les substances plus solubles nouvellement arrivées dans la tige chassent de la solution (si celle-ci est saturée) une partie des substances moins solubles.

En résumé, nous sommes conduits à admettre, en plus des faits établis dans ce mémoire, qu'*une partie des composés odorants se transporte de la feuille vers la tige*, c'est-à-dire du point où ces composés se forment le plus activement vers un point où leur solubilité devient moindre.

(1) CHARABOT et HÉBERT, *Bull. Soc. chim.* (3), t. 31, p. 402.

5 Août 1904 3e série. t. XXXI-XXXII, n° 15

29 1904

BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

COMPRENANT

LE PROCÈS-VERBAL DES SÉANCES, LES MÉMOIRES

PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ

L'ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

PUBLIÉS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER

LA REVUE DES BREVETS, ETC.

COMMISSION D'IMPRESSION :

MM. G. ANDRÉ, V. AUGER, A. BÉHAL, G. BERTRAND, A. GAUTIER, M. HANRIOT, H. MOISSAN.

RÉDACTEURS :

MM. P. ADAM, V. AUGER, BLAISE, L. BOURGEOIS, L. BOUVEAULT, BUNCKER, COPAUX, A. CORVISY, M. DELACRE, DESGREZ, J. DUPONT, FERNBACH, FREUNDLER, HÉBERT, LAMBLING, LESPIEAU, MARQUIS, F. REVERDIN, TH. SCHNEIDER, SIMON, VALEUR, VÈZES, WARL, ED. WILLM.

Secrétaire de la rédaction : M. BÉHAL.

Ce numéro contient :

Procès-verbaux et Mémoires..... Tome XXXI, p. 897 à 944
Analyse des Travaux étrangers..... Tome XXXII, p. 881 à 928

Le *Bulletin* paraît en deux parties : **Mémoires — Travaux étrangers**, destinées à être, en fin d'année, classées et reliées séparément. Il est servi gratuitement à tous les membres de la Société.

Les personnes étrangères à la Société peuvent s'abonner aux prix suivants :

UN AN : Paris, 30 fr. — Départements, 32 fr. — Union postale, 33 fr.

Périodicité bi-mensuelle (5 et 20 de chaque mois).

Les abonnements peuvent être pris aux bureaux de la Société, 8, rue Favart.

PARIS

MASSON ET Cie, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, Boulevard Saint-Germain (6e)

1904

JOURNAL DE CHIMIE PHYSIQUE

A la suite d'un arrangement passé avec l'Éditeur du « Journal de Chimie physique », le prix de l'abonnement à ce recueil a été réduit de 25 fr. à 22 fr. par volume pour les Membres de la Société Chimique.

Pour être admises au bénéfice de ce prix réduit, les demandes d'abonnement doivent être adressées DIRECTEMENT à l'Administration du « Journal de Chimie physique », 4, rue du Vieux-Collège, à Genève, accompagnées d'un mandat-postal de 22 fr. et d'une bande justificative du « Bulletin de la Société Chimique » de l'année courante.

GRANDS PRIX

PARIS 1889 & 1900

DE LAIRE & Cie

92, Rue Saint-Charles, PARIS

PRODUITS DE CHIMIE ORGANIQUE

USINES

92, Rue Saint-Charles et Quai des Moulineaux, 47

(PARIS) — (ISSY)

INSTRUMENTS DE PRÉCISION EN VERRE

CONSTRUCTEUR

G. BERLEMONT, 11, rue Cujas — Paris.

Chargé des Cours du Travail du Verre à l'École de Physique et de Chimie et à la Faculté des Sciences de Paris.

INSTALLATION TECHNIQUE DE LABORATOIRES SCIENTIFIQUES ET INDUSTRIELS

VERRERIE, TERRE, GRÈS, PORCELAINE, CHAUFFAGE.

SOMMAIRE DU N° 15

Pages.

Suite des procès-verbaux des séances 897

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

[illegible] (Eug.) et G. Lalou. Distribution de quelques substances organiques dans la fleur [illegible]nger 937

[illegible] (Louis). Action de la pyridine, de la quinoléine et de la quinaldine sur l'acide bro[illegible]ccinique 908

[illegible] (Louis). Action de la pyridine, de la quinoléine et de la quinaldine sur l'acide bibro[illegible]ccinique 914

[illegible]ssat (Charles). Synthèse d'un nouvel hydrocarbure aromatique de couleur jaune : triben[illegible]cyclène (tribenzyltrinaphtylènebenzène) et d'un dérivé du thiophène de couleur rouge : [illegible]vidinaphtylènethiophène 925

[illegible]ssat (Charles) et Marcus Wechsler. Sur la constitution du β-phénylacénaphtylméthane [illegible]r la constitution de ses produits d'oxydation : l'acide β-benzylnaphtalique et l'acide [illegible]roylnaphtalique 922

[illegible] de) et A. de Saporta. Note sur l'emploi du sulfate d'hydrazine dans les analyses [illegible]métriques 905

[illegible] A.). Dosage iodométrique du fer à l'état ferrique 904

[illegible] A.) et L. Bertiaux. Emploi des sels complexes en analyses électrolytiques. — Sépa[illegible] du cuivre d'avec l'arsenic et l'antimoine, du nickel d'avec le zinc, du zinc d'avec le [illegible] 900

[illegible]rd (P.) et C. Satie. Contribution à l'analyse des essences de rose 934

[illegible]ot (M. Emm.). Petit appareil de laboratoire par entraînement à la vapeur 932

[illegible] Paul). Sur l'anilide protocatéchique 920

VIENT DE PARAITRE :

La deuxième partie de la table du **Bulletin de la Société chimique** de 1889 à 1898 (1171 pages), rédigée par Th. Schneider, ancien Secrétaire de la Rédaction du *Bulletin de la Société chimique.*

PRIX . . . . . **30 francs**

Pour les deux tables.

En vente chez MASSON ET Cie, Éditeurs.

SUITE DU SOMMAIRE

ANALYSE DES TRAVAUX ÉTRANGERS.

Chimie générale.

Pages.
BENSON (Clara C.). Réaction dont la vitesse est diminuée par l'élévation de température.....
SCHLUNDT (Hermann). Constantes diélectriques de quelques dissolvants inorganiques.....
SHEPHERD (E. S.). Analyse thermométrique de phases solides.....
TREVOR (J. F.). Note sur les surfaces thermodynamiques.....

Chimie minérale.

SCHENCK (R.). Sur le phosphore (II).....
STAHLER (A.) et B. DENK. Sur le tétraiodure de zirconium.....

Chimie organique.

ABEGG (R.). Sur la formation de complexes. Réponse à M. Euler.....
BAEYER (A.) et VILLIGER. Sur les bases des colorants du triphénylméthane.....
BINTZ (A.) et G. SCHRŒTER. Sur le processus de la teinture (II).....
CANZONERI (F.) et F. PERCIABOSCO. Sur les substances qui accompagnent l'huile, dans les semences de sésame.....
DOHT (R.) et J. HAGER. Action de l'acide nitreux sur la monophénylurée.....
FEUERSTEIN (W.) et K. BRASS. Sur la dioxycoumaranone.....

MASSON ET Cie, ÉDITEURS, 120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN, PARIS

TRAITÉ DE CHIMIE MINÉRALE

PUBLIÉ SOUS LA DIRECTION DE

Henri MOISSAN

Membre de l'Institut

AVEC LA COLLABORATION DE MM.

ALOY, ANDRÉ, ASCOLI, AUGER, BROCHET, CHABRIÉ, CHARPY,
A. COLSON, COPAUX, DEFACQZ, DE FORCRAND, ENGEL, ÉTARD, FONZES-DIACON,
H. GAUTIER, GIRARD, HÉBERT, LEBEAU, LE CHATELIER,
G. LEMOINE, LEMOULT, LINDET, MASSOL, METZNER, MONIOTTE, PÉCHARD, SABATIER,
THOMAS, URBAIN, VERNEUIL, VIGOUROUX, VOGT

Secrétaire de la Rédaction : **Marcel GUICHARD**

5 volumes grand in-8° avec figures. . . . . *En souscription :* **125 fr.**

Pour la rapidité de la publication, *chaque volume sera divisé en deux fascicules* qui paraîtront successivement. — Les souscripteurs paieront en retirant chaque fascicule le prix marqué, mais le dernier fascicule leur sera fourni gratuitement ou à un prix tel qu'ils n'aient, en aucun cas, payé plus de 125 francs pour le total de l'ouvrage.

Les fascicules seront vendus séparément à des prix différents et fixés suivant leur importance.

Le fascicule I de chaque volume sera vendu séparément *jusqu'à la publication du fascicule II.* A ce moment les deux fascicules seront réunis, et *seul le volume* complet sera mis en vente. — Néanmoins le fascicule II de chaque volume continuera à être vendu séparément pour permettre aux acheteurs du fascicule I de compléter leur volume.

Viennent de paraître

TOME I, fascicule 2. — **Métalloïdes** . . . . . **10 fr.**
Le volume complet, un vol. grand in-8° avec figures dans le texte. . . . **25 fr.**
TOME III, fascicule 2. — **Métaux** . . . . . **12 fr.**

LE VERRE

SA NATURE CHIMIQUE — SES PROPRIÉTÉS

PAR

M. A. GRANGER

(Conférence faite devant la Société chimique de Paris le 18 juin 1904.)

Mesdames, Messieurs,

Sans vouloir refaire ici l'historique du verre, ce qui serait une digression dans le sujet qui va nous occuper, je vous demanderai la permission de vous rappeler seulement que le verre est une matière connue depuis très longtemps puisque déjà sur des sculptures des grottes de Beni-Hassan-el-Gadim, qu'on dit avoir été exécutées sous un roi de la XVIIIe dynastie (ce qui leur donnerait une antiquité de plus de 3,000 ans), on voit, représentés, des ouvriers soufflant du verre. Qu'y a-t-il d'étonnant alors à ce que cette matière, que l'humanité a devant les yeux depuis si longtemps, ait été prise comme terme de comparaison pour aider à définir d'autres corps moins connus ou moins répandus. On lit, par exemple, que le feldspath est doué d'un éclat vitreux ; d'autre part la vitrification de la pâte est une des caractéristiques de la porcelaine et du grès.

S'en suit-il pour cela que ce verre, dont les caractères généraux nous servent de point de repère pour préciser l'aspect de certaines matières, nous soit parfaitement connu dans sa nature intime ? Il n'en est rien, comme nous allons le voir; sa définition est déjà délicate et, quant à son étude chimique, elle est encore incomplète. L'objet de cette conférence sera de vous entretenir des travaux exécutés jusqu'ici dans le but de découvrir comment nous devons considérer le verre au point de vue chimique, et quelles sont les propriétés d'un verre dont on connait la composition.

I

Voici comment Péligot dans son ouvrage (1) bien connu, définit le verre :

Le verre est une substance amorphe, dure et cassante à la température ordinaire, liquide ou molle à une température élevée, transparente ou translucide, incolore ou colorée, présentant une cassure particulière, lisse ou brillante, qu'on appelle *cassure vitreuse*. C'est le résultat de la combinaison de l'acide silicique avec plusieurs des bases suivantes : potasse, soude, chaux, magnésie, oxyde de plomb, alumine, oxyde de fer principalement.

Cette manière de définir le verre est très acceptable, faute d'une meilleure ; nous devons nous en contenter, tout en remarquant qu'il est très difficile de donner une idée, d'une façon succincte de ce qu'est le verre. La qualification d'amorphe est-elle suffisante quand il s'agit du verre? Quand on a vu un morceau de verre une fois on se rend très bien compte que ce que nous appelons, en chimie, un corps *amorphe* n'est pas identique à du verre. Il y a dans l'état vitreux, comme nous aurons l'occasion de le développer plus loin, une propriété qui mérite attention ; si la masse vient à cristalliser, elle cesse de mériter le nom de verre, elle se dévitrifie. L'état vitreux, au point de vue physique, dépend donc de ce que la matière est *amorphe*. Quelques auteurs ont voulu insister sur ce point, comprenant bien qu'il y avait là quelque chose de très spécial ; leurs vues n'ont pas été généralement acceptées. Ainsi, un spécialiste distingué allemand, M. G. Rauter (2) n'a pas craint de prendre M. Witt à partie quand ce dernier, traitant de la constitution des verres n'hésitait pas à assimiler ces derniers à des dissolutions solides, pour les différencier d'autres corps pouvant cristalliser et qu'il appelait corps vraiment solides. Je ne voudrais pas imposer un mot nouveau, mais je ne puis m'empêcher de dire que le qualificatif d'anticristallin rendrait mieux ma pensée, puisque la cristallisation fait disparaître la structure vitreuse.

Les verres les plus courants sont des silicates plus ou moins complexes renfermant deux oxydes différents — dans tous les verres usuels on rencontre deux bases unies à la silice. Les silicates seulement alcalins ne sont pas des verres, le qualificatif de verre soluble appliqué au silicate de sodium est suffisamment explicite

(1) *Le verre*, 1872.
(2) *Sprechsaal*, 1888, 1902.

pour nous permettre, sans plus ample discussion, de laisser tout de suite de côté des substances de cet ordre. Des deux bases que nous considérons comme nécessaires, une appartient au groupe des métaux alcalins, potasse ou soude ; l'autre est, soit un oxyde alcalino-terreux, chaux ou baryte, soit un oxyde des métaux lourds, oxyde de plomb, voire même oxyde de zinc. En nous bornant, pour le moment, au cas le plus général nous pouvons donc dire que dans tout verre il y a de la silice combinée à deux oxydes dont l'un est celui d'un métal monovalent et l'autre celui d'un métal bivalent. La formule brute d'un verre en appelant A un métal monovalent et E un métal divalent :

$$x\,A^2O\,,\,y\,EO\,,\,z\,SiO^2.$$

Il y a évidemment des verres spéciaux qui s'écartent de ce type, par exemple les verres phosphatiques, le verre sans alcali cité par Péligot comme essayé à Saint-Gobain et dans lequel la baryte et la chaux étaient seules employées avec la silice. Le verre de quartz serait un verre acide limite dans lequel les bases auraient disparu.

Nous n'allons pas rencontrer dans les verres silicatés, qui sont ceux que nous allons étudier puisque ce sont les verres usuels, une très grande variété au point de vue de la diversité chimique. Nous connaissons principalement :

1° Le verre blanc ordinaire à base de soude et de chaux ;

2° Le verre de Bohême qui est potassique et calcaire ;

3° Le cristal, verre plombeux, renfermant de la potasse et de l'oxyde de plomb ;

4° Le demi-cristal, verre dans lequel on trouve à la fois de la chaux et de l'oxyde de plomb.

La baryte peut entrer dans la composition de différents verres. Dans le cristal, c'est-à-dire dans le verre à base de plomb, on peut remplacer l'oxyde de plomb partiellement par de la baryte ; on a alors un verre tribasique renfermant à la fois de l'oxyde de plomb, de la baryte et de la potasse. Le verre ainsi produit a un éclat plus résistant, ne s'altérant pas à l'air et présentant néanmoins toutes les qualités de fusibilité des verres à base de plomb. Enfin leurs propriétés optiques restent les mêmes.

On peut faire la même substitution dans le verre ordinaire potassico ou sodico-calcaire, c'est la place de la chaux que va prendre la baryte. Par le remplacement total ou partiel de la chaux par de la baryte on obtient un verre joignant une grande résistance à une grande fusibilité.

L'oxyde de zinc a été introduit également dans certaines compositions de verre. M. Maes a obtenu, un des premiers, un verre zincique.

Comme curiosité je citerai, en passant, le verre de Lamy, les verres au thallium dans lesquels le thallium joue le rôle du plomb dans le cristal, ou bien se substitue au potassium dans le cristal et forme alors un verre thallique et plombeux (1).

L'acide borique est un constituant de verres particuliers, on le trouve uni à la silice dans un verre dit d'Iéna.

Comme constituants accessoires nous trouverons encore dans les verres, de la magnésie, de l'alumine, de l'oxyde de fer.

Les verres communs, comme le verre à bouteilles, sont ferrugineux d'où leur teinte. Le fer n'est pas un élément nécessaire, il est apporté par des matériaux impurs. La magnésie provient de la présence de dolomie dans les calcaires. L'alumine a sa raison d'être dans le verre, elle donne à celui-ci des qualités de résistance à la dévitrification ; ordinairement, on n'en ajoute pas intentionnellement mais les parois des pots ou des fours suffisent pour fournir de l'alumine, le verre fondu attaquant la terre cuite qui les compose. Un peu d'alumine se dissout dans le verre et cette quantité suffit.

Pour le moment, nous allons nous contenter de ce que nous avons dit sur les verres usuels et examiner la question en laissant au problème toute sa généralité. Les verres de quartz et de phosphates sont des exceptions, surtout le second.

Au point de vue chimique, une des premières définitions est celle que donne Dumas dans sa *Chimie appliquée aux Arts* : « Depuis que les recherches de Berzélius ont mis hors de doute le caractère acide de la silice, la composition générale du verre ne peut plus offrir de difficultés : le verre est un véritable sel, un silicate à base de potasse, de soude, de chaux, d'oxyde de fer et d'alumine, d'oxyde de plomb, dans lequel on peut remplacer l'une de ces bases par l'autre, pourvu qu'il reste toujours une base alcaline ». Alors que la Chimie était encore jeune on pouvait croire la question aussi simple, plus tard on a dû s'exprimer avec plus de réticences et reconnaître que le verre était un composé plus compliqué qu'un sel.

Dumas a du reste développé ses idées sur la constitution des verres dans ses *recherches sur la composition chimique des verres employés dans les arts* (1). Dans ce travail il a fait

(1) *Bull. Soc. chim.*, 1866, t. 5, p. 164 ; *Bull. Soc. Encour.*, 1867, p. 454.
(1) *Ann. Chim. Phys.* (2), 1830, t. 44, p. 144.

remarquer que bien des verres du commerce se rapprochaient par leur composition d'un trisilicate ou mieux d'un mélange de trisilicates. Sa conclusion était que les verres sont toujours des silicates définis ou des mélanges de silicates définis. Pour lui, il restait à indiquer dans quelles limites il faut se renfermer, quand on veut obtenir un composé vitreux, doué de qualités déterminées. Il terminait en disant que : la question était très compliquée sur laquelle il essaierait d'émettre une opinion plus tard quand il aurait terminé des expériences dont il s'occupait.

L'opinion de Dumas fut appelée à se modifier au cours de ses travaux et son idée primitive de considérer le verre comme sel défini (1) fut totalement abandonnée. Pour lui, le verre n'était plus une combinaison chimique simple, c'était un mélange indéterminé de silicates déterminés.

L'idée de considérer le verre comme un trisilicate ne disparût pas complètement, elle fût reprise au bout d'une vingtaine d'années.

Benrath (2) a considéré les verres comme pouvant être ramenés à une série de types chimiques. Ses résultats sont dus à l'interprétation de nombreuses analyses. Comme Dumas il est arrivé à des trisilicates (en moyenne le rapport $\frac{\text{silice}}{\text{bases}} = 3$), mais il est allé plus loin; il a cherché dans ses formules représentatives à faire intervenir le rapport des bases. Le verre à glaces doit être considéré, d'après lui comme ayant une composition moyenne comprise entre :

$$Na^2O.CaO.6SiO^2 \quad \text{et} \quad 5Na^2O.7CaO.36SiO^2,$$

formules qu'il est plus simple d'écrire en se conformant à l'habitude courante dans les travaux de céramique et de verrerie :

$$\left.\begin{matrix}0{,}5\,Na^2O\\0{,}5\,CaO\end{matrix}\right\}3SiO^2 \qquad \left.\begin{matrix}0{,}41\,Na^2O\\0{,}59\,CaO\end{matrix}\right\}3SiO^2$$

en ramenant les bases à former une molécule.

Les verres de Bohême ne diffèrent des précédents que par la substitution de la potasse à la soude :

$$\left.\begin{matrix}0{,}5\,K^2O\\0{,}5\,CaO\end{matrix}\right\}3SiO^2 \qquad \left.\begin{matrix}0{,}41\,Na^2O\\0{,}59\,CaO\end{matrix}\right\}3SiO^2$$

(1) *Comptes rendus*, 1855, t. **40**, p. 1321.
(2) *Handbuch der Glasfabrikation.*

Avec les verres plombeux, la concordance se maintient et les verres limites ont pour formules :

$$\left.\begin{matrix}0{,}5\,K^2O\\0{,}5\,PbO\end{matrix}\right\}3SiO^2 \qquad \text{et} \qquad \left.\begin{matrix}0{,}41\,K^2O\\0{,}59\,PbO\end{matrix}\right\}3SiO^2$$

Benrath fit également des essais sur les verres barytiques.

Le résultat de ces expériences fût qu'un verre dont l'acidité est de 3 molécules de silice pour une de base formait un bon verre. De sorte que pour la pratique courante on pourrait considérer le verre comme représenté par

$$x\,A^2O, y\,EO, z\,SiO^2,$$

avec les conditions :

$$x+y=1; \qquad z=3(x+y).$$

En plus x et y ne doivent pas varier dans de trop grandes limites.

Weber (1) a cherché également à établir une formule pouvant représenter le verre. Sa formule diffère un peu de la précédente; voici comment il l'écrit :

$$x\,A^2O, y\,EO, 3\left(\frac{x^2}{y}+y\right)SiO^2.$$

Dans le verre à glaces, x peut varier de 0,6 à 1 ;

Dans le cristal, x devra avoir une valeur comprise entre 1,5 et 2;

Dans le verre de gobeletterie, x pourra varier de 0,8 à 1,5.

Cette formule donne une acidité plus élevée que la précédente lorsque les alcalis dominent par rapport à la chaux ou l'oxyde de plomb. Au point de vue pratique, elle mérite attention, mais il ne faut pas néanmoins attacher à ces formules l'importance d'une loi, ce sont des guides simplement. Les exemples ci-dessous vont nous montrer que l'acidité peut néanmoins subir des variations. Un verre célèbre dans la chimie, le verre de Stas, a une acidité plus prononcée que celle que nous indiquons, voici sa composition :

$$\left.\begin{matrix}0{,}25\,K^2O\\0{,}25\,Na^2O\\0{,}50\,CaO\end{matrix}\right\}4SiO^2$$

D'autre part, on a fait à Saint-Gobain un bon verre moins acide que notre verre type :

$$\left.\begin{matrix}0{,}6\,CaO\\0{,}4\,Na^2O\end{matrix}\right\}2{,}8\,SiO^2$$

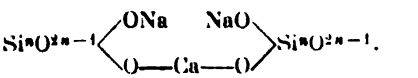
(1) Tscheuschner, *Handbuch der Glasfabrikation*, p. 38.

Zulkowski (1) a étudié également le verre, mais en se plaçant au point de vue strictement chimique. D'après lui, en chauffant de la silice avec un carbonate alcalin il se forme un métasilicate $SiO(OM)^2$; l'orthosilicate ne peut se produire que si l'alcali est en grand excès et si, en même temps, la température est très élevée. Ce n'est pas le cas dans la technique du verre où les quantités de bases employées sont toujours restreintes et par suite ne peuvent contribuer à la formation d'un orthosilicate. Si en présence de l'alcali la silice est en excès nettement déterminé, par exemple si 1, 2, 3, même *n* molécules de silice réagissent sur 1 molécule d'alcali il va se produire un polymétasilicate, correspondant à un acide bibasique du type $Si^nO^{2n-1}(OH)^2$. La valeur de *n* variera avec l'acidité du verre.

La même série de phénomènes va se reproduire avec la chaux, c'est un métasilicate de chaux qui va se produire quand on chauffera la chaux ou son carbonate; en présence d'un excès de silice il ne produira, comme plus haut, un polymétasilicate $Si^nO^{2n-1}O_2Ca$.

Nous avons déjà signalé qu'un verre employable devait être bibasique, c'est-à-dire renfermer deux bases. Mylius et Forster (1) ont même insisté sur ce point que le verre était un vrai double silicate dans lequel l'entrée d'un métal bivalent était nécessaire, car un élément de ce genre aidera à la production d'une liaison qui soudera les constituants de la molécule. Le verre ne sera pas formé de deux molécules juxtaposées de polymétasilicates calciques et sodiques :

mais bien de la soudure de ces deux molécules comme il suit :



Un verre homogène ne peut être obtenu que sous les conditions suivantes :

1° Les rapports des bases doivent satisfaire à la formule :

$$6SiO^2M''O.M^2O.$$

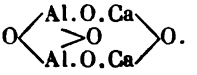
2° Dans chaque série M''O ou N^2O il ne doit y avoir qu'une seule base (pourtant K^2O et Na^2O peuvent exister simultanément;

(1) *Chemische Industrie*, 1899, t. **22**, p. 290.

3° Plus le verre est homogène plus il est résistant, donc il y a d'après l'auteur intérêt à satisfaire à ses exigences.

Les verres n'ont pas pratiquement une composition aussi simple que celle que nous indiquons. Un peu d'alumine est renfermée dans tous les verres comme nous l'avons dit, sa présence est utile pour agir contre la dévitrification.

L'existence de polyaluminates analogues aux polymétasilicates est possible. On a le droit de considérer des corps dérivés non pas seulement de l'hydrate normal $Al^2(OH)^6$, mais d'hydrates comme la bauxite $Al^2O(OH)^4$ ou comme le diaspore $Al^2O^2(OH)^2$. Ces polyaluminates ne sont pas connus. En présence de chaux ou de carbonate de chaux l'alumine donne $Al^2O^3.2CaO$:



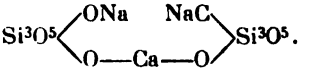
malgré l'auteur adversaire de l'aluminate tricalcique, dont il a été question à propos de la théorie des ciments, il est permis tout aussi bien de supposer qu'il se forme de l'aluminate tricalcique comme l'a indiqué M. Le Chatelier (1).

D'autre part la silice réagit sur l'alumine et peut former un silico-aluminate complexe.

Nous pourrions aller très loin dans cet ordre d'idées et suivre l'auteur dans tout le développement de ses hypothèses.

Le même raisonnement peut s'appliquer aux borates, phosphates; il nous conduit en résumé à des formules représentatives intéressantes au point de vue spéculatif, mais discutables en réalité.

Les verres quels qu'ils soient, en somme, pour Zulkowsky sont des sels de polyacides dans lesquels une base d'un métal divalent permet d'effectuer une soudure moléculaire :



Les idées de Zulkowsky sont surtout théoriques, elles n'apportent pas d'éléments sûrs, spéciaux à l'étude de la structure interne du verre. Ses vues méritent néanmoins d'être mentionnées.

En examinant la question du verre avec des idées plus modernes,

(1) Recherches expérimentales sur la constitution des mortiers hydrauliques (*Ann. des Mines*, 1887).

nous nous ferons peut-être une opinion plus exacte de ce qu'est le verre.

Imaginons que nous sommes en présence d'un verre d'eau dans lequel nous avons dissous différents sels, supposons maintenant que le tout se solidifie assez rapidement pour qu'aucun des corps dissous ne cristallise, mais qu'il reste dans l'état où il était dans le liquide avant que la masse fluide ne fût devenue solide. Voilà la meilleure image qui puisse nous faire comprendre ce qu'est le verre. Le verre est un mélange de corps, silicatés principalement, qui, lorsque la masse est à l'état fondu, se trouvent à l'état de dissolutions réciproques. Lors du refroidissement, il s'opère une solidification et, pendant que ce phénomène s'accomplit, tous les constituants restent dans leur situation respective. On obtient alors une masse transparente, sans forme déterminée et qui constitue le verre. Si, au contraire, le refroidissement est lent, si la masse a le temps de se solidifier avec production de cristaux, nous nous trouvons dans le cas auquel nous faisions allusion en commençant, le verre se dévitrifie ; la masse totale n'a plus son homogénéité de constitution et la transparence lui fait défaut. Tout se passe comme lorsque de l'eau contenant des sels en dissolution est refroidie progressivement ; on voit se former un précipité cristallin qui, plus tard, si l'abaissement de température est suffisant, finit par être englobé dans l'eau devenue solide à son tour. Dans le verre, comme la matière n'a pas la mobilité de l'eau puisqu'elle est plus ou moins visqueuse, il n'y a pas de précipitation lors de la cristallisation, les cristaux restent simplement enrobés dans l'eau mère qui forme comme un ciment transparent lors de sa solidification.

Cette manière nouvelle de considérer le verre n'a pas reçu une unanime approbation mais elle se répand et, à ce point de vue, les travaux récents de métallographie ont eu certainement une répercussion jusque dans le domaine du verre. Je puis en donner un exemple :

Il y a peu de temps a paru un travail dont l'idée directrice n'est pas exempte d'originalité. MM. Jackson et Rich (1) ont imaginé de traiter le verre à étudier par de l'acide fluorhydrique et d'étudier au microscope la surface de corrosion ainsi produite. Les figures de corrosion sont différentes suivant les verres. Du verre en feuilles, comme celui avec lequel on fait les glaces photographiques, n'a donné aucune trace de structure cristalline. Un verre

(1) The constitution of glas (*Soc. chem. Ind.*, 1901, p. 555).

plombeux leur a montré, au contraire, un aspect tout différent. Leur mémoire peu détaillé donne l'impression d'une ébauche de la question, on y reconnait surtout une intention d'attaquer le problème, en suivant des voies nouvelles, mais les conclusions précises font défaut.

Il résulte de tout ceci que le problème est difficile et, jusqu'ici, nous avons encore peu de résultats à enregistrer.

II

Comme nous venons de le voir, nous n'avons pas encore toutes les notions voulues sur la nature du verre; en revanche, nos connaissances sur les propriétés du verre sont assez étendues. Les faits se sont accumulés lentement et leur ensemble forme un bloc imposant.

Malgré son apparente résistance à un certain nombre d'agents, le verre subit des transformations quand il est soumis aux diverses actions physiques et chimiques que nous allons énumérer.

La lumière qui traverse les vitres faites avec des verres décolorés au manganèse, amène à la longue une modification curieuse: le verre prend une coloration violette prononcée sous l'influence des rayons solaires. En appliquant des écrans sur certaines portions de la surface de la vitre, écrans qui intercepteraient le passage des rayons lumineux, on arriverait avec le temps à provoquer la formation d'une épreuve photographique spéciale, dans laquelle la lumière aurait coloré le verre partout où elle serait venue frapper, lui laissant, au contraire, sa transparence aux places où son action n'aurait pu se produire. Ce serait, en somme, une véritable photographie que nous pourrions ainsi produire, analogue à celle qui a lieu quand nous plaçons une préparation sensible sous un cliché.

La chaleur produit sur le verre des actions très importantes. D'abord, nous avons à enregistrer les phénomènes ordinaires qui se manifestent quand on chauffe la plupart des corps. Il y a changement d'état et le verre passe à l'état liquide, mais ce qu'il y a d'intéressant dans le cas du verre c'est que ce passage ne s'effectue que lentement. Le verre traverse une phase pendant laquelle il a un état intermédiaire entre l'état solide et l'état liquide; il est pâteux. Ce fait n'est pas insolite, il suffit de rappeler le quartz qui, sous l'action de la chaleur, peut devenir pâteux avant fusion complète et le soufre qui présente le phénomène si curieux du soufre mou, phénomène qui a lieu, lui, après la fusion. Y-a-t-il polymeri-

sation de composés formant le verre, il n'est pas facile de trancher sûrement ce point, mais cet état pâteux se reproduit également lors du refroidissement du verre liquide. Grâce à cette propriété singulière, le verre peut être travaillé ; chacun de nous sait, en effet, que tout le travail du verre est basé sur la sorte de plasticité que prend le verre quand il est porté à une température convenable.

Mais, indépendamment de la fusion du verre, la chaleur peut occasionner un autre phénomène, la dévitrification. La porcelaine de Réaumur n'est autre chose que du verre dévitrifié intentionnellement sous l'action de la chaleur. Réaumur dévitrifiait le verre en le chauffant dans une caisse en terre placée dans un four à faïence pendant toute la durée de la cuisson. Il remplissait les vases qu'il se proposait de dévitrifier, d'un mélange de plâtre calciné et de sable blanc réduits en poudre fine. La caisse était remplie d'un semblable mélange. Ce sable, ce plâtre, auxquels Réaumur attribuait l'influence d'un ciment, n'avaient pas d'action au point de vue de la dévitrification. Du reste, toute personne qui a fait des tubes scellés sait que le verre chauffé trop fort ou trop longtemps est sujet à se dévitrifier.

La dévitrification peut avoir lieu aussi quand on fait passer un verre d'une façon très lente de l'état liquide au refroidissement complet. Le verre perd sa transparence et se change en une substance semblable à une poterie dont la cassure n'est plus pareille à celle du verre, elle est fibreuse. La dévitrification s'opère d'autant plus facilement, d'après Bontemps, que le verre contient plus de bases terreuses, le verre tend à devenir galeux, puis commence à se dévitrifier si la chaleur n'est pas maintenue suffisamment. Les verres, comme le cristal, se dévitrifient plus difficilement que les verres ordinaires. Bontemps (1) ne partageait pas absolument l'avis de Pelouze qui pensait que l'on augmentait les chances de dévitrification en élevant la teneur en silice; pourtant il admettait très bien qu'à égalité de chaux c'est le verre le plus riche en silice qui se dévitrifie le plus facilement. Il faut donc tenir compte de ces deux assertions puisqu'elles reposent sur des faits et retenir que, d'une part, l'excès de chaux dans les bases et une acidité exagérée favorisent la dévitrification ; la présence de magnésie, d'autre part, tend à rendre le verre galeux.

La dévitrification est le résultat de la cristallisation du verre.

(1) *Comptes rendus*, 867, t. 64, p. 228.

Pelouze (1) a considéré tout d'abord le verre dévitrifié comme ayant même composition que le verre dont il dérivait. La cristallisation était due simplement à un phénomène physique. Plus tard, d'autres données sont venues contredire cette opinion. Péligot (2) en examinant du verre cristallisé, provenant de la verrerie de Blanzy, a admis que les cristaux qu'il avait entre les mains avaient une composition telle que $3SiO^2.2RO$ ou plus exactement $9SiO^2.4CaO.2MgO$. Wieser (3) a donné de son côté des analyses d'un même verre amorphe et cristallisé, il arrive à trouver peu de différences entre eux, résultat contesté par M. Henrivaux (2). MM. Appert et Henrivaux (4) sont venus montrer plus tard que dans les verres à base de soude et de chaux, c'est la Wollastonite qui se produit; les verres magnésiens et ferrugineux laissent déposer en plus du pyroxène. Il peut aussi se former, indépendemment des corps définis que je viens de citer, d'autres cristaux de composition plus ou moins différente, car il faut se rappeler que les circonstances de la formation du verre cristallisé dans les verreries n'ont pas toujours pu être observées avec la rigueur voulue et il n'y a rien de surprenant à ce que des faits en apparence discordants aient été signalés, les conditions des réactions envisagées ne nous étant pas connues.

Incidemment, je me crois obligé de remettre en évidence ce que Dumas pensait du verre dévitrifié. Il écrivait dans sa Chimie appliquée aux Arts : « Le verre dévitrifié peut remplacer la porcelaine dans tous ses usages. Ainsi, pour les besoins de la chimie, on peut en faire des tubes, etc., qui peuvent s'obtenir d'une seule pièce sous mille formes variées que le moulage de la porcelaine ne fournirait qu'avec peine. C'est une industrie à créer et une industrie bien importante, car elle pourrait fournir des vases d'une poterie salubre élégante et d'un prix peu élevé.

« M. Darcet, a fait en verre à bouteilles dévitrifié, des camées, des carreaux d'appartement, des mortiers et des pierres colorées pour la mosaïque, dont les propriétés seront appréciées tôt ou tard. Qu'un fabricant habile monte ce travail avec soin et l'on peut assurer qu'il en tirera profit. »

Il est curieux de voir qu'après un grand nombre d'années la prédiction de Dumas s'est réalisée. La pierre de verre Garchey,

(1) *Ibid.*, 1855, t. **40**, p. 1321.
(2) *Ibid.*, 1874, t. **78**, p. 386.
(3) *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. **204**, p. 390.
(4) *Bull. Soc. chim.*, 1873, t. **19**, p. 6.

d'une part ; l'opaline de la Société de Saint-Gobain d'autre part, touchent au verre dévitrifié par leur nature même. Si tous les usages que leur désirait Dumas ne leur sont pas attribués, du moins ces matières ont des applications et leur apparition peut montrer que des considérations théoriques peuvent très bien susciter des applications pratiques.

Parmi les autres actions que peut subir le verre, nous dirons un mot des actions mécaniques. Le verre est fragile, son peu de solidité est même passé en proverbe. Je n'insisterai pas outre mesure sur la trempe du verre et les résultats qu'elle donne. Le verre chaud plongé dans un bain à température convenable, subit une trempe et acquiert des qualités de dureté exceptionnelles. Cette trempe du verre, quand elle est bien faite, est un avantage, avantage qui serait peut-être à considérer pour les laboratoires si cette question du verre trempé était étudiée à fond. La trempe partielle, inégale, crée des inégalités physiques dans le verre comme l'examen optique permet de le voir. Il est même difficile d'avoir un verre qui ne soit pas trempé légèrement pendant son refroidissement. Les larmes bataviques permettent de se rendre compte justement de la structure singulière que peut prendre du verre dont la trempe est irrégulière. M. de Luynes (1) a montré que l'effet produit par la rupture d'une larme batavique est dû à l'état particulier des couches extérieures. Quand on dissout la queue de la larme dans l'acide fluorhydrique il n'y a pas de rupture, mais en plongeant la larme jusqu'à la naissance du col l'équilibre est rompu et il y a rupture. La larme est formée de couches de verre inégalement trempées mais très dilatées. Ces couches se réunissent à l'origine du col et en détruisant ce col, le point de résistance disparait et tout le système se désagrège. En usant la larme par le gros bout l'explosion a toujours lieu lorsque l'on est arrivé à peu près à la moitié de l'épaisseur, on rend libres ainsi à une autre extrémité les couches inégalement trempées.

La nature du verre devait fatalement provoquer des phénomènes plus ou moins singuliers dans le domaine physique, par suite de la complexité de la structure. Chimiquement, le verre présentera moins de complication, en ce qui concerne ses propriétés car, comme silicate, nous pouvons prévoir ses réactions générales ; le point qui nous intéressera le plus sera de connaître sa manière de se comporter quand nous le soumettrons aux divers agents dont nous faisons usage dans le laboratoire.

1. *Comptes rendus*, 1873, t. 77, p. 346.

L'altérabilité du verre employé pour faire des ustensiles de laboratoire est un fait connu de tous les chimistes. Le verre cède à l'eau, aux acides, aux alcalis un peu de ses éléments.

Les travaux de M. Fœrster nous ont appris que :

1° L'attaque du verre ordinaire par les solutions aqueuses d'acides minéraux ne dépend pas — sauf de rares exceptions — de la nature des acides ni de leur concentration ;

2° L'action des solutions aqueuses d'acides n'est due qu'à l'eau qu'elles renferment ;

3° Le rôle des acides, dans ce cas, consiste simplement à neutraliser les alcalis mis en liberté et amenés à l'état dissous ;

4° Les dissolutions aqueuses d'acides minéraux attaquent moins fortement le verre que ne le fait l'eau pure ;

5° Les verres très calcaires ou très plombeux sont fortement attaqués par les dissolutions acides et le degré d'attaque dépend de la nature de l'acide aussi bien que de sa concentration ;

6° Les verres calcaires ordinaires sont moins fortement attaqués par l'acide sulfurique bouillant que par l'eau bouillante ;

7° Les vapeurs d'acide sulfurique attaquent fortement le verre à haute température, en donnant des sulfates alcalins. Dans ces conditions la surface du verre est nettement altérée ;

8° Le verre peut s'effleurir sous l'action décomposante de la vapeur d'eau atmosphérique. Quant à l'acide carbonique, il agit non pas sur le verre lui-même, mais sur les produits de sa décomposition provenant de l'action antérieure de l'air humide ;

9° L'acide carbonique sec n'a aucune action sur le verre bien sec ;

10° Il semble que l'eau ne soit absorbée par le verre que par suite d'une véritable combinaison chimique ;

11° Pour les verres de bonne qualité, effleuris sous l'action de l'eau ou de l'air humide, le changement de composition à la surface est absolument négligeable ;

12° L'action de l'eau sur une surface de verre effleurie est, au début du contact, un peu plus forte que sur la surface lisse ; après quoi elle redevient sensiblement la même.

Ces observations s'appliquent au verre dans les conditions ordinaires d'emploi ; quand il s'agit de verre surchauffé fortement dans lequel circule des vapeurs acides, on constate alors que la corrosion peut être très développée. J'ai eu l'occasion, personnellement, de constater l'action particulièrement nuisible de chlorures volatils, comme ceux de phosphore, d'arsenic, d'antimoine.

A coté du nom de Foerster, il est juste de citer ceux de Kohl-

rausch et de Mylius. M. Mylius est l'auteur de recherches particulièrement intéressantes, et les personnes désireuses d'avoir une idée plus développée de la question de l'altérabilité du verre, sans vouloir parcourir tous les mémoires publiés par ce savant, pourront se reporter à la communication qu'il a faite au Congrès de chimie appliquée à Berlin, en 1903, sur la classification des verres à usage chimique ; elles y trouveront des données que je ne puis reproduire ici, mais qui seront suffisantes pour leur faire voir rapidement le problème et les recherches qu'il a suscitées.

Un mot, sur la manière dont on peut juger de l'attaque d'un verre à la surface, ne me paraît pas superflu. On fait une solution de $0^{gr},1$ d'iodoéosine ($C^{20}H^8I^4O^5$) dans 100 cc. d'éther saturé d'eau. Sur la surface du verre à essayer, on applique alors de la solution d'éosine et on laisse agir 24 heures. La surface se colore plus ou moins en rose et donne par cela une idée du degré d'altérabilité du verre par l'eau froide.

Nous avons vu plus haut que dans la décomposition du verre par l'eau la dissolution des alcalis joue un rôle principal. MM. Mylius et Foerster ont pensé alors à opérer la mesure de l'attaque au moyen d'un titrage. Il ne s'agit plus ici de grandes quantités de substances en présence; il y a peu d'alcalis passés en dissolution. La méthode repose alors sur l'emploi de liqueurs millinormales sulfuriques; le titrage peut se faire encore avec netteté. Les liqueurs ainsi diluées peuvent se conserver pendant un temps suffisant pour effectuer des mesures; leur dilution est telle qu'à chaque centimètre cube correspond $0^{mgr},031$ de Na^2O ou $0^{mgr},047$ de K^2O. L'agent indicateur coloré est l'éosine iodée.

L'essai technique, d'après ces auteurs, comprend un traitement du verre pendant 3 jours au début, puis 7 à 20° ; c'est sur le liquide résultant d'une seconde attaque de même durée que s'effectuera le titrage. Le premier traitement a eu pour but de dégager la surface du verre, des produits d'une altération superficielle possible. Cet essai est suivi d'un essai à 80° pendant 3 heures.

Au lieu d'un titrage, on peut ramener le problème à la détermination d'une résistance; la variation de résistance de l'eau en contact avec du verre indiquera indirectement la marche de l'attaque du verre par l'eau. Tout récemment, cette question vient d'être reprise par MM. F. Haber et H. Schwenke. Sous ce titre « Sur la détermination électrochimique de l'altérabilité du verre (1), contribution à une étude chimique du verre », ces auteurs ont présenté un travail

(1) *Zeitschrift für Elektrochemie*, 1904, t. 10, p. 143.

dans lequel ils étudient ce que devient la résistance d'eau contenue dans une bouteille maintenue à température donnée. Ils ont trouvé que la vitesse moyenne de solubiliié du verre était presque constante dans leurs expériences ; elle a une valeur différente suivant les verres.

Une autre série d'expériences pourrait servir encore, au besoin, à étudier l'attaque des verres. M. Lindet a signalé que dans une fiole de verre dans laquelle on opère l'inversion du sucre, il y a dissolution d'une quantité de matières alcalines suffisante pour retarder ou même arrêter la formation du sucre interverti (2).

Le verre utilisé dans les laboratoires n'est pas le seul à montrer peu de résistance aux actions extérieures. Dans les verres de composition défectueuse, trop alcalins et par suite insuffisamment calcaires, il y a hydratation de la surface, écaillage, et la surface devient mate. D'après Splitberger (2), on reconnaît de semblables verres en faisant tomber à leur surface une goutte de chlorure de calcium fondu. Un verre irréprochable ne laisse voir aucune tache ; l'haleine seule la décèle. Un verre défectueux est immédiatement fendillé, opalisé ; l'attaque se distingue au toucher. Vogel et Reischauer (3) ont vérifié l'exactitude du fait. Dans les parties écaillées le verre peut absorber 10-12 0/0 d'eau. La température du bain-marie suffit pour produire cet accident. L'immersion de pareils verres dans des solutions salines — azotates de zinc ou d'argent — détermine l'écaillage et l'opalisation. Il se forme un silicate hydraté.

III

La composition élémentaire d'un verre une fois connue, est-il possible avec ces seules données d'en déduire quoi que ce soit sur ses propriétés? Y a-t-il des relations immédiates entre la composition chimique et les propriétés ? On peut répondre à ces questions par l'affirmative, les travaux effectués dans ce sens et les progrès réalisés jusqu'ici le permettent.

Je ne reproduirai pas ici, même en abrégé, ce qui a été fait à ce point de vue, je me contenterai de prendre parmi les propriétés physiques celles qui sont les plus simples à envisager, comme exemple.

(2) *Comptes rendus*, 1904, p. 508.
(1) *Zeitschrift für Elektrochemie*, 1904, t. 10, p. 143.
(2) *Poggendorf's Annalen des Physik.*, t. 82, p. 453.
(3) *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. 152, p. 181.

Fusibilité. — M. Grenet (1) a fait une série de mesures sur divers composés vitrescibles, entre autres des verres véritables. Malheureusement la composition des verres qu'il a examinés n'était pas connue, aussi est-il difficile de tirer des conclusions permettant de relier la fusibilité à la composition chimique d'une façon quelconque.

Les montres fusibles de Seger fournissent bien quelques indications sur la marche de la fusibilité dans les silicates, il n'est pas facile néanmoins de transporter directement les résultats qu'elles fournissent dans la verrerie. Leur examen nous dit en somme que la fusibilité d'un silicate :

$$\left.\begin{matrix} x\,K^2O \\ y\,CaO \end{matrix}\right\} z\,Al^2O^3\,r\,SiO^2$$

diminue :

1° Quand on augmente son acidité;

2° En introduisant une plus grande quantité d'alumine;

3° En supprimant les bases alcalines et alcalinoterreuses.

MM. Kochs et Seyfert (2) ont établi une formule compliquée, mais que je n'hésite pas à citer.

$$q = \frac{\frac{T}{102}\cdot F}{\frac{60}{K}\times\frac{102}{T}} \quad \text{ou} \quad F = \left(\frac{A}{M_a} + \frac{B}{M_b} + \frac{C}{M_c} + \cdots \frac{N}{M_n}\right)$$

qui devient

$$q\,\frac{T^2}{173{,}4\,F.K}$$

dans laquelle : q est le quotient réfractaire; K la teneur en silice; T la teneur en alumine, A, B, C, N la teneur en matières jouant le rôle de fondants; M_a, M_b, M_c les poids moléculaires correspondants.

Si maintenant on désire amener un silicate à une fusibilité déterminée par une modification de composition, l'équation s'y prête.

Cette formule n'est pas entrée dans la pratique; réétudiée et simplifiée, elle pourrait peut-être donner des indications utiles.

Poids spécifique. — Si a_1, a_2, a_3 représentent en centièmes la teneur des composants du verre et z_1, z_2, z_3 des coefficients

1) *Bull. Soc. Encour.*, 1898, p. 1507.

2. *Zeitschrift für angewandte Chemie*, 1901, t. 29, p. 270; *Moniteur scientifique*, 1902, p. 81.

spéciaux pour chaque corps, on pourra calculer le poids spécifique S d'une manière approchée en écrivant :

$$\frac{a_1}{z_1}+\frac{a_2}{z_2}+\frac{a_3}{z_3}+\qquad+\frac{a_n}{z_n}=\frac{100}{S}$$

L'erreur a varié dans une série de déterminations de + 1 0 0 à — 4,0 0/0.

Chaleurs spécifiques des verres. — De la composition d'un verre on peut déduire la chaleur spécifique de ce verre. Winkelmann (1) a étudié 18 sortes de verres de composition connue, fournis par le laboratoire d'Iéna. Les chaleurs spécifiques ont été déduites d'après la règle de Wœstyne :

$$C=\frac{N_1A_1C_1+N_2A_2C_2+\dots}{N_1A_1+N_2A_2+\dots}$$

C est la chaleur cherchée de la combinaison; C_1C_2 désignent les chaleurs des éléments; A_1A_2 les poids atomiques des mêmes éléments; N_1N_2 le nombre des atomes de chaque élément contenus dans la combinaison.

D'après cette formule on calcule, au moyen des chaleurs atomiques déterminées, les chaleurs atomiques des constituants des verres :

En portant ces valeurs dans la formule :

$$C=\frac{p_1K_1+p_2K_2+\dots}{p_1+p_2+\dots}$$

K_1K_2 étant les chaleurs spéciques des constituants, p_1p_2 les poids relatifs de ces constituants dans le verre examiné, on obtient les chaleurs spécifiques calculées.

La comparaison des nombres trouvés et calculés a montré que la chaleur spécifique d'un verre peut se calculer au moyen des chaleurs spécifiques de ses constituants avec une assez grande approximation, l'erreur moyenne étant à peine de 1 0/0.

Elasticité. — La formule empirique suivante a été vérifiée avec assez d'exactitude. Ecrivons :

$$E=a_1x_1+a_2x_2+a_3x_3.+\dots$$

Nous aurons la valeur du coefficient d'élasticité en remplaçant a par sa teneur en centièmes dans le verre et x par un facteur variable avec chaque corps. On pourrait également calculer la dureté.

(1) *Annalen der Physik und der Chemie*, 1893, p. 401.

La *conductibilité pour la chaleur* et la *dilatation* ont été l'objet de recherches analogues; je me contente de les signaler (1).

Me voici arrivé au terme de cette conférence ; je souhaite, messieurs, que vous ne l'ayez pas trouvée trop longue. Le sujet choisi était forcément un peu aride, il embrassait des questions qui n'ont pas reçu de solutions complètes, quoique anciennes, et qui n'ont jamais été étudiées que par un nombre restreint de chercheurs. Il m'a semblé que la Société chimique s'intéresserait à ce qu'est présentement la chimie du verre et j'ai cherché à donner une vue d'ensemble des idées actuelles sur le verre et des travaux qu'il avait motivés. Peut-être que la fabrication du verre, surtout envisagée dans ses derniers perfectionnements, eût été plus récréative, mais, devant parler à des chimistes, je n'ai pas craint de prendre, dans le verre, la partie la moins attrayante, persuadé que l'étude scientifique du verre, qui a déjà amené tant de progrès, grâce surtout au laboratoire d'Iéna, ne pourrait que progresser si l'on cherchait à la rendre plus familière aux hommes de science.

En terminant, il me reste un devoir agréable à remplir, celui de remercier M. Haller, le président de la Société chimique, et MM. les membres de son Conseil de m'avoir choisi pour remplir cette tâche qui n'aura été pour moi qu'un plaisir si les personnes qui ont bien voulu m'honorer de leur présence veulent me laisser croire que je n'ai pas abusé de leur attention.

(1) Winkelmann et Schott, *Annalen der Physik und Chemie*, 1893, t. 49, p. 401; 1894, t. 51. p. 697.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 8 JUILLET 1904.

Présidence de M. HALLER, *président.*

Le procès-verbal est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres non résidents :

M. LABBÉ, interne à l'hôpital de Vaucluse, Épinay-sur-Orge;
M. le Dr LITTERER (Gustave), 27, rue Caumartin, à Paris;
M. RŒDERER, élève de l'Institut chimique, à Nancy;
M. CATEL (Jules), préparateur à l'Institut chimique de Nancy.

Est proposé pour être membre non résident :

M. KUFFLER, chimiste, présenté par MM. HALLER et BOUVEAULT.

La Société a reçu pour la bibliothèque :

La *Revue générale de chimie pure et appliquée*, de Jaubert;
Les *Annales de la brasserie et de la distillerie*, de Fernbach;
La *Revue médico-pharmaceutique*, de Pierre Apéry;
Travaux pratiques de chimie organique, de Ullmann;
Les nouveaux chimiques pour 1903, de Camille Poulenc;
The decemal publications of the University of Chicago (neuf leçons de chimie physique), de Van't Hoff;
Lestfaden der organischen chemie, de Max Schneider; *Das Methan und seine derivate* (2 fascicules);
Lehrbuch der stereochemie, du Dr A. Werner;
Wie eine moderne Teerdestillation mit Dachpappenfabrik ein gerichtet sein muss, de Willy Peterson Kinberg;
The national physical Laboratory report for the year 1903;
Lavoisier sua vita e sue opere, de Icilio Guareschi;
Prof. Dr René Thomas Mamert, par le prof. Bistrzycki.

M. Locquin fait hommage à la Société de sa thèse intitulée : *Action de l'acide nitreux et de ses dérivés sur les éthers et sur les acides β-cétoniques-α-substitués.*

M. Jacques Duclaux fait hommage à la Société de sa thèse intitulée : *Recherches sur les substances colloïdales.*

Le compte rendu financier est mis aux voix et adopté.

M. Garros présente certains des résultats qu'il a obtenus, notamment de l'édification de l'industrie nouvelle de la porcelaine d'amiante ; de ces résultats, il en distraira un certain nombre pour les généraliser en porcelaines céramiques diverses. Il a montré la céramique précédant une verrerie à haute température et, en fin de séance, parlé de la verrerie à basse température précédant la céramique.

Il a appuyé rapidement sur des faits qui établissent indéniablement les progrès réalisés par lui en filtrations stérilisatrices; dit un mot des divers appareils-filtres nouveaux qu'il a dû établir et de l'émaillage de cette porcelaine si poreuse. Aussi, des progrès qu'il a apportés aux vases poreux pour piles, osmose, plaques poreuses pour l'électrolyse, en les isolateurs à transport de force si résistants, dont le biscuit et l'émail à l'amiante sont faits seulement de deux substances.

Il a parlé de l'obtention d'un biscuit très poreux et translucide, fait qui était conçu impossible en céramiques;... d'un grand objet d'art actuellement au Musée de Sèvres montrant les grandes pièces qui peuvent être édifiées avec la pâte faite d'amiante pure exclusivement;... de soudure de métal sur porcelaine à l'aide d'un émail pour recherches scientifiques, enfin, touché un mot d'autres applications caractérisées. Quelques types sont au Musée du Conservatoire des arts et métiers.

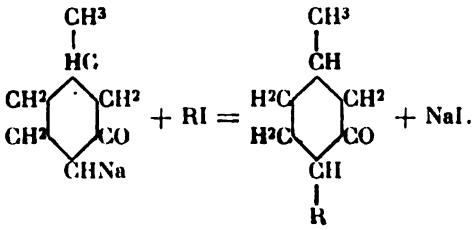
Cherchant à pénétrer les causes du retrait, du dégourdi, de l'odeur terreuse, M. Garros n'a du citer en cette séance que quelques faits à même de montrer déjà, néanmoins, que l'attraction superficielle des particules serait vraisemblablement due à des couches superficielles matérielles en état d'énergie, sans spécifier, a-t-il fait remarquer, la nature même de ces éléments; quelques faits à même de montrer que le retrait est dû à une localisation plus intime des particules, du fait aussi de leurs mouvements, qu'il a le premier remarqué.

Enfin, il a décrit le principe de son nouveau moufle pouvant servir comme un grand four à monter aux températures de 1700

1740° pour laboratoires *industriels de recherches* et pour petits fabricants; et son grand four à double renversement de flamme à volonté et récupération, progrès sur les fours de Limoges, de Sèvres, etc.

M. Garros se propose de continuer l'exposé de ses résultats.

M. A. Haller, en traitant la méthylhexanone active provenant de la pulégone au sein de l'éther anhydre par de l'amidure de sodium et des iodures alcooliques, a obtenu des homologues et un isomère de la menthone suivant la réaction

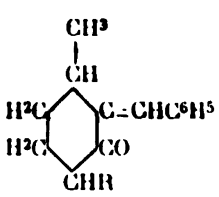


L'auteur a préparé les corps suivants :

Diméthylhexanone bouillant à.....	70-72°	sous 22mm
Méthyléthylhexanone bouillant à.....	83-84	sous 18
Méthylpropylhexanone bouillant à.....	97-98	sous 18
Méthylallylhexanone bouillant à	98-99	sous 18

Ces corps fournissent tous des semicarbazones parfaitement cristallisées.

Ils sont aussi susceptibles de donner naissance à des combinaisons avec les aldéhydes aromatiques, notamment avec l'aldéhyde benzoïque,



lesquelles combinaisons soumises à l'action oxydante du permanganate de potasse, fourniront des acides adipiques bisubstitués aa', suivant un processus analogue à celui que nous avons indiqué pour le benzylidènecamphre et que M. Martine a appliqué à la benzylidènementhone.

En collaboration avec M. MARTINE, M. A. HALLER a réussi à effectuer, par le même procédé, une nouvelle synthèse de la menthone active.

Il suffit, en effet, de traiter la même méthylhexanone sodée par de l'iodure d'isopropyle. On obtient un liquide distillant à 94-96° sous 15 mm. et à 207-209° sous la pression ordinaire et qui, à part le p. rotatoire, est identique à la menthone provenant de l'oxydation du menthol ordinaire.

Sa rotation pour $l = 100$ mm., $\alpha_D = +12°,56'$, son oxime fond à 58-59°, sa semicarbazone fond à 183-184° et sa combinaison avec l'aldéhyde benzoïque et l'acide chlorhydrique fond à 140°.

Les points de fusion de ces différents dérivés sont exactement les mêmes que ceux des dérivés correspondants de la menthone ordinaire.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 167. — Emploi des sels complexes en analyses électrolytiques. — Séparations du cuivre d'avec l'arsenic et l'antimoine, du nickel d'avec le zinc, du zinc d'avec le fer, etc.; par MM. A. HOLLARD et L. BERTIAUX.

Lorsque dans un mélange de plusieurs métaux en solution saline on veut séparer un seul d'entre eux par le courant, il suffit — quand cela est possible — de faire passer les autres métaux qui doivent rester dans le bain, à l'état de sels complexes. Ces métaux, en effet, qui ne sont plus à l'état d'ions, mais qui sont engagés dans des ions complexes ne peuvent plus se déposer sous l'influence du courant. Si, par exemple, nous voulons faire passer l'arsenic et le fer à l'état de sels complexes, nous pourrons former les combinaisons suivantes :

$Na^3(AsO^4)$. dissociable en ions $3Na + \overline{\overline{\overline{AsO^4}}}$,
Arséniate de sodium.

$K^4(Cy^6Fe)$ dissociable en ions $4K + \overline{\overline{\overline{Cy^6Fe}}}$.
Ferrocyanure de potassium.

L'arsenic et le fer ne pourront plus, à cet état, se déposer sur la

cathode; tout au plus pourront-ils se porter à l'anode à l'état d'ions complexes $\overline{\overline{AsO^4}}$ et $\overline{\overline{Cy^6Fe}}$.

L'emploi des sels complexes pour les séparations électrolytiques a été indiqué, il y a quelques années, par Freudenberg (1), mais on s'en est fort peu servi à cause, sans doute, de la difficulté qu'on éprouve dans un mélange de sels à faire passer quelques-uns d'entre eux seulement à l'état de sels complexes.

Nous allons exposer ici l'emploi que nous avons fait des sels complexes en analyse électrolytique :

1° Le cuivre est fréquemment accompagné de quantités notables d'arsenic, soit dans ses minerais, soit dans les cuivres bruts. Le dosage électrolytique du cuivre est alors rendu impossible parce que l'arsenic se dépose avec les dernières parties du cuivre : le cuivre devient noir; et si la quantité d'arsenic est importante le dépôt est spongieux, il ne tient pas sur la cathode. Nous sommes arrivés à éviter le dépôt d'arsenic sur la cathode en le faisant passer à l'état d'ions $\overline{AsO^4}$ et en le maintenant à cet état. Lorsqu'on électrolyse une solution nitrique de cuivre et d'arsenic, l'arsenic se trouve bien à l'état d'ions AsO^4, mais il ne tarde pas, sous l'influence réductrice du courant, à passer à l'état d'ions As et à se porter sur la cathode. Pour maintenir l'arsenic à l'état d'ions $\overline{AsO^4}$, il suffit d'ajouter au bain du sulfate ferrique (une quantité correspondant à $0^{gr},1$ suffit largement); le cuivre se dépose alors à l'état pur.

Lorsque le cuivre est accompagné d'antimoine, nous ajoutons, avant l'attaque, du SO^4Pb ($0^{gr},4$ suffisent largement); le peroxyde de plomb qui se dépose alors sur l'anode retient l'antimoine (voir Hollard, *Bull. Soc. chim.*, 1903, t. **29**, p. 155).

2° *Séparation du nickel d'avec le zinc.* — Nous avons démontré précédemment que la séparation électrolytique du nickel et du zinc est impossible par les procédés ordinaires de l'électrolyse, étant données les valeurs très rapprochées de leurs tensions de polarisation. Nous avons déjà indiqué un moyen de réaliser néanmoins cette séparation; il consiste à supprimer le dégagement de l'oxygène à l'anode par l'emploi d'une anode soluble (Hollard, *Bull. Soc. chim.*, 1903, t. **29**, p. 116) ou par l'addition d'un réducteur approprié (Hollard et Bertiaux, *loc. cit.*, 1904, t. **31**, p. 102).

(1) Freudenberg, *Zeit. phys. Ch.*, t. **13**, p. 97.

La résistance du bain est alors suffisamment réduite pour que la séparation puisse se faire.

Nous indiquerons maintenant une nouvelle méthode de séparation. Elle consiste à faire passer le zinc à l'état de nitrite complexe de zinc et d'ammonium. Nous avons en effet observé que ce sel ne donne pas de dépôt de zinc par électrolyse, il ne forme donc pas d'ions $\overset{++}{Zn}$ en solution; c'est par conséquent un sel complexe auquel nous donnerons jusqu'à plus ample recherche la formule :

$$2NO^2Am,(NO^2)^2Zn = Am^2[(NO^2)^4Zn],$$

nitrite complexe de zinc et d'ammonium dissociable en ions $2\overset{+}{Am}$ et $\overline{(NO^2)^4Zn}$. Le mode opératoire est le suivant :

Le nickel et le zinc à l'état de sulfates sont additionnés successivement de 5 gr. de sulfate de magnésie, de 25 cc. d'ammoniaque à 22° B., d'acide sulfurique étendu jusqu'à ce que le bain devienne acide, de 12gr,5 de nitrate d'ammoniaque, enfin de 25 cc. au moins d'une solution saturée de SO^2. On fait bouillir jusqu'à ce que l'odeur de SO^2 ait disparu, on étend d'eau, on ajoute 25 cc. d'ammoniaque à 22° B. Le liquide étendu à 300 cc. est traversé par un courant de 1 ampère à la température de 85° environ. Les électrodes ont été décrites (Hollard, *Bull. Soc. chim.*, 1903, t. 29, p. 1074). Le nickel se dépose en quelques heures au plus.

Résultats expérimentaux.

	Quantités pesées.	Ni déposé.
Ni	0gr,2552	0gr,2547
Zn	0,2500	»
Ni	0,2552	0,2530
Zn	1,0000	»
Ni	0,2552	0,2536
Zn	0,0000	»
Ni	0,2552	0,2544
Zn	0,2500	»
Ni	0,2552	0,2547
Zn	1,0000	»

3° Nous avons réalisé une autre application des sels complexes à la séparation du zinc et du fer, en faisant passer ce dernier à l'état de ferrocyanure. La solution des métaux à l'état de sulfates est additionnée d'un grand excès d'une solution saturée de SO^2 et chauffée, ce qui réduit le fer. Quand le liquide est décoloré, on

continue à chauffer pour chasser l'excès de SO^2. On ajoute dans le liquide très chaud du carbonate de soude jusqu'à formation de précipité abondant, puis une solution de SO^2 jusqu'à redissolution de celui-ci, enfin un mélange de 30 cc. de cyanure de potassium à 20 0/0 et de 50 cc. de soude à 15° B. Le fer passe ainsi à l'état de ferrocyanure. On étend à 300 cc. et on électrolyse à froid avec un courant de 0,4 ampère sur la cathode recouverte préalablement de cuivre. Le zinc déposé peut contenir 1 à 2 milligr. de fer (voir résultats expérimentaux) qu'on dose au permanganate de potasse. La présence de l'aluminium ne gène pas pourvu qu'il n'y en ait pas plus de $0^{gr},5$;

Résultats expérimentaux.

Quantités pesées.		Zinc déposé.			
Zn.....	gr 0,2500	gr 0,2516	accompagné de	gr 0,0011	de Fer
Fe.....	0,1000	»	—	»	—
Zn.....	0,2500	0,2517	—	0,0010	—
Fe.....	0,2000	»	—	»	—
Zn.....	0,2500	0,2514	—	0,0026	—
Fe.....	0,1000	»	—	»	—
Zn.....	0,2500	0,2513	—	0,0014	—
Fe.....	0,2000	»	—	»	—
Zn.....	0,2500	0,2541	—	0,0016	—
Fe.....	0,2000	»	—	»	—
Al.....	0,5000	»	—	»	—
Zn.....	0,2500	0,2531	—	0,0011	—
Fe.....	0,2000	»	—	»	—
Al.....	0,5000	»	—	»	—

4° Nous avons encore employé les sels complexes pour la séparation de l'antimoine d'avec l'étain et le cuivre. Nous avons déjà indiqué cette méthode, en 1900, à propos de l'analyse du cuivre industriel (Hollard, *Ann. de Chimie analytique*, p. 330). Nous en avons reparlé en 1903 (Hollard, *Bull. Soc. chim.*, 5 avril 1903, t. **29**, p. 262). Si nous rappelons ces dates, c'est que ce procédé a été publié sous le nom de M. Arthur Fischer dans les *Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft* (n° 36 du 11 juillet 1903, p. 2348 2356) et que nous réclamons la priorité sur cette question. Classen avait démontré que l'antimoine et l'étain, en solution dans le sulfhydrate de sodium concentré (d 1,22), pouvaient être facilement séparés par le courant : l'antimoine se dépose seul sur la cathode. L'étain reste en effet dans le bain à l'état de combinaison complexe. Avec cette méthode de Classen, la quantité

croissante de polysulfures qui se forme au cours de l'électrolyse autour de l'anode peut passer par diffusion jusqu'à la cathode où elle peut dissoudre l'antimoine déposé. M. Fischer propose, pour éviter la formation des polysulfures, l'addition au bain de cyanure de potassium. Or nous avons préconisé ce réactif bien avant lui et aux dates que nous avons indiquées plus haut. Nous avons de plus démontré que le cyanure de potassium avait le grand avantage d'empêcher le cuivre qui accompagne presque toujours l'antimoine de se déposer avec lui pendant l'électrolyse. Le cuivre passe, en effet, seul à l'état de sel complexe. Il peut sembler bizarre que le cuivre accompagne l'antimoine dans une solution de sulfhydrate de sodium où le cuivre passe pour insoluble. De fait, cette solubilité est très notable dans le sulfhydrate de sodium concentré ($d = 1{,}22$) comme nous l'avons démontré (Hollard, *C. R.*, 1896, t. 123, p. 1063; *Ann. de Chimie analytique*, 1897, p. 242

D'après les formules que nous avons données des ions complexes, il semblerait que le métal de l'ion complexe ne peut jamais se déposer sur la cathode. Il le peut cependant pour un certain nombre de sels complexes; les cyanures potassiques d'argent, d'or, de mercure, de cadmium, par exemple. Cela tient à ce que certains ions complexes sont eux-mêmes en *partie* dissociés. Dans ce cas, le métal engagé dans l'anion complexe peut se déposer directement sur la cathode, comme pour un sel simple, avec cette grande différence cependant que la tension aux électrodes doit être beaucoup plus grande que pour un sel simple. En effet, la concentration des ions du métal provenant du sel complexe est toujours très faible et on sait d'après la formule de Nernst $\left(e = \frac{K}{v} \log \frac{P}{C}\right)$ que la tension de polarisation e d'un sel est fonction inverse de la concentration C des ions du métal.

Il n'en reste pas moins que les sels complexes pourront rendre de grands services à l'analyse électrolytique parce que, même s'ils sont dissociés, le métal ne pourra se déposer que sous l'influence d'une tension de polarisation très supérieure à la tension de polarisation des sels simples.

N° 168. — Dosage iodométrique du fer à l'état ferrique, par M. A. HOLLARD.

La méthode de dosage iodométrique du fer à l'état ferrique de MM. Namias et Carcano, publiée dans le numéro du *Moniteur scientifique* d'avril 1904 p. 254, a été trouvée et publiée par nous

bien avant ces messieurs (voir *Comptes rendus du IVe Congrès de chimie appliquée*, t. 3, p. 215; *Principes scientifiques de la chimie analytique d'Ostwald* trad., 1903, p. 133, note 2). Au chloroforme que nous avons d'abord expérimenté, nous avons substitué le sulfure de carbone qui permet à la réaction de se terminer en une 1/2 heure, tandis qu'avec le chloroforme elle n'est achevée qu'au bout de 12 heures.

Nous sommes persuadé que MM. Namias et Carcano ignoraient notre travail, d'autant que celui-ci est présenté, dans les *Comptes rendus du Congrès*, à propos de l'analyse des impuretés du cuivre industriel et que dans le *Traité d'Ostwald* il ne se trouve mentionné que dans une note.

N° 169. — Note sur l'emploi du sulfate d'hydrazine dans les analyses gazométriques; par **MM. J. de GIRARD** et **A. de SAPORTA.**

Les analyses gazométriques ont l'avantage de permettre de faire un certain nombre de dosages usuels à l'aide d'appareils simples très répandus aujourd'hui et avec une approximation suffisante pour la pratique courante. Nous avons pensé qu'il y aurait un certain avantage à étendre le nombre de ces déterminations en mettant à profit les propriétés réductrices du sulfate d'hydrazine et le dégagement régulier d'azote qu'il donne à froid avec certains sels.

M. Purgotti (*Bull. Soc. chim.*, 3e série, t, **18**; p. 953) a déjà employé le sulfate d'hydrazine pour le dosage des sels de cuivre, mais nous avons tout d'abord constaté que l'équation ci-dessous qu'il indique pour représenter la réaction est inexacte, sinon incomplète

$$4CuSO^4 + 10NaCl + N^2H^6SO^4 = 2Cu^2Cl^2 + 5SO^4Na^2 + 6HCl + 2N.$$

En effet, quand on mélange une solution de sulfate d'hydrazine à 3 0 0 à une solution de sulfate de cuivre à 3.50 0/0 on obtient un composé cristallin bleu peu soluble qui se sépare rapidement. C'est un sulfate double de cuivre et d'hydrazine $SO^4Cu.SO^4H^2N^2H^4$. L'addition préalable d'une solution concentrée de chlorure de sodium n'empêche pas la formation de ce sel, pas plus qu'elle ne l'altère à froid, mais il est détruit aussitôt, avec formation d'oxyde cuivreux et dégagement d'azote, dès qu'on ajoute à la liqueur de la lessive

de soude. Donc l'intervention du sel marin est inutile et au contraire la présence de la soude est indispensable pour que la réaction se manifeste à froid, c'est-à-dire dans la condition nécessaire aux analyses volumétriques. Le phénomène correspond exactement à l'équation suivante :

$$4(CuSO^4 + 5H^2O) + SO^4H^2N^2H^4 + 10NaOH = 2Cu^2O + N^2 + 5SO^4Na^2 + 28H^2O,$$

de sorte que 4 molécules de sulfate de cuivre cristallisé pesant 968 mettent en liberté 1 molécule d'azote pesant 28.

L'opération réussit très bien avec le calcimètre agricole Truchot qui se trouve dans le commerce et que nous n'avons pas à décrire ici. La solution renfermant le sel de cuivre à doser est introduite dans l'appareil avec la solution de sulfate d'hydrazine et la jauge est remplie de lessive de soude à 36°. Il convient de faire réagir par petites parties la soude sur le mélange et d'entourer d'eau froide le flacon pour éviter l'élévation de température de la liqueur. Avec 2 gr. de sulfate dissous dans 30 à 50 cc. d'eau, additionnés de 12 à 15 cc. d'une solution renfermant 3 0/0 de sulfate d'hydrazine et de 20 cc. environ de lessive de soude, cette dernière ajoutée goutte à goutte, on obtient un dégagement gazeux d'environ 50 cc. variable avec la pression et surtout la température. Dans les mêmes conditions de température et de pression $0^{gr},214$ de chlorure d'ammonium traités par l'hypobromite doivent fournir le même volume d'azote

$$2NH^4Cl + Br^2 = 2HCl + 2HBr + N^2,$$

ce que vérifie l'expérience.

On a signalé aussi (2e *suppl. de Würtz*, fasc. 45, p. 250) la réduction de la liqueur de Fehling par le sulfate d'hydrazine. Nous avons pensé qu'on pouvait appliquer cette réaction chimique au dosage gazométrique du glucose, mais nous avons constaté qu'il ne se dégageait pas d'azote à froid du sulfate d'hydrazine même en présence d'un grand excès de soude caustique. Par contre, si on chauffe, la réduction est plus avancée car c'est du cuivre métallique qui se sépare.

On peut néanmoins appliquer le sulfate d'hydrazine au dosage gazométrique du glucose. Pour cela, on commence par faire agir dans les conditions ordinaires de concentration un volume mesuré de la solution sucrée sur un excès de liqueur de Pasteur maintenue

quelque temps à l'ébullition. On jette sur un filtre la liqueur bouillante; on lave à l'eau chaude l'oxyde cuivreux formé et on le redissout dans quelques gouttes d'un mélange d'acide nitrique et d'acide sulfurique étendus d'eau bouillante. On est ainsi ramené au cas précédent (dosage de sulfate de cuivre). Faisons remarquer qu'il est utile de saturer en partie la liqueur cuivrique par un alcali, avant de faire agir sur elle à froid le sulfate d'hydrazine et la soude.

Voici, comme exemple, quelques résultats obtenus à la température d'environ 20° et sous la pression de 760 mm.

0^{gr},200 de glucose ont donné.....		40^{cc} N
0,300	—	60
0,400	—	80

10 cc. de sirop de raisin diféqué par l'acétate de plomb et le sulfate de sodium et étendus à 1 litre et ayant donné 5^{gr},95 de sucre au dosage direct par le Fehling (procédé de M. Bonnaus) ont fourni 6^{gr},10 de sucre par la méthode gazométrique à deux reprises successives.

Bien qu'un peu plus longue que le dosage direct au Fehling, cette méthode permet d'éviter les incertitudes sur le terme final et les erreurs personnelles variables avec la sensibilité de l'œil de l'observateur.

On peut encore employer le sulfate d'hydrazine pour d'autres déterminations gazométriques. Signalons seulement son action directe sur le nitrite de sodium. 5 cc. d'une solution d'hydrazine à 3 0/0 traités par 10 cc. d'une solution d'azotite de sodium à 3 0/0 dégagent à froid 29^{cc},5 d'azote, exactement le même volume que 5 cc. de la même solution de sulfate d'hydrazine décomposés par l'hypobromite de sodium, ce qui correspond à l'équation

$$2NO^2Na + SO^4H^2.N^2H^4 = N^2 + SO^4Na^2 + 2NOH + 2H^2O.$$

Il se forme donc de l'acide hypoazoteux qui reste en dissolution et se décompose lorsqu'on porte la liqueur à l'ébullition en dégageant du protoxyde d'azote. Il est d'ailleurs facile de démontrer directement la présence de cet acide car si, inversement, on traite le nitrate de sodium par un excès de sulfate d'hydrazine, la liqueur précipite en blanc jaunâtre par le nitrate d'argent. Ce précipité lavé détonne violemment lorsqu'on chauffe une parcelle sur la lame de platine; il est donc bien constitué d'hypoazotite d'argent.

N° 170. — Action de la pyridine, de la quinoléine et de la quinaldine sur l'acide bromosuccinique; par **M. Louis DUBREUIL.**

Les bases minérales et même l'eau transforment facilement les acides bromés soit en acides non saturés, soit en acides alcools ou leurs produits de déshydratation. Avec les bases organiques, la réaction est plus complexe; tantôt il se forme les mêmes produits qu'avec les bases minérales, tantôt il se forme des produits de substitution, comme par exemple dans la réaction d'Hoffmann.

Ayant remarqué au cours d'un travail fait avec **M. Simon** (1) la formation d'acide fumarique dans l'action de la pyridine et la quinoléine sur une solution alcoolique d'acide bromosuccinique, je me suis proposé d'étudier de plus près cette réaction et d'étendre mes recherches à divers acides ou éthers bromés tout en restant dans le domaine des bases pyridiques et quinoléiques. L'objet de la présente communication est d'énumérer les résultats obtenus avec l'acide bromosuccinique, aussi bien en liqueur aqueuse qu'en liqueur alcoolique. Les bases étudiées sont la pyridine, la quinoléine et la quinaldine.

Action de la pyridine. — On dissout 10 gr. d'acide bromosuccinique dans 10 gr. d'alcool bouillant, puis on laisse refroidir le mélange jusqu'à ce que la température soit d'environ 30°; on y ajoute alors 12 gr. de pyridine et on agite pour rendre le mélange homogène. Le liquide s'échauffe, puis par refroidissement, se prend en masse; on essore les cristaux formés, on les lave avec un peu d'alcool et on les fait recristalliser dans l'eau. On obtient ainsi une dizaine de grammes de petites aiguilles blanches presqu'insolubles dans l'alcool, peu solubles dans l'eau froide, solubles dans l'eau chaude. Elles fondent à 192-193° en se décomposant. Elles ne contiennent pas de brome.

Un échantillon, séché à l'air, a été soumis à l'analyse : (I) 0gr,32[illegible] de subst. ont fourni 0gr,1415 d'eau et 0gr,6627 de CO^2; (II) 0gr,5025 de subst. ont fourni 30cc,2 d'azote mesuré humide à 16° et 766 mm., soit 0gr,03603 — ou en centièmes, trouvé : C, 55.[illegible]; H, 4.83; N, 7.17 — calculé pour $CO^2H\text{-}CH{=}CH\text{-}CO^2HC^5H^5N$: C, 55.38; H, 4.61; N, 7.18.

Ce corps ayant une réaction acide vis-à-vis de la phtaléine [illegible]

(1) *Comptes rendus*, t. **132**, p. 418.

phénol, on a déterminé son poids moléculaire par un titrage acidimétrique, en présence de cet indicateur 0gr,3124 de matière ont été saturés par 16cc,1 de soude N/10, soit 1m,61; il en résulte qu'une molécule de soude sature un poids de matière égal à 0gr,194; le poids moléculaire du corps $CO^2H\text{-}CH{=}CH\text{-}CO^2HC^5H^5N$ est 195. De plus le liquide provenant du titrage a une forte odeur de pyridine.

Tous ces faits montrent qu'il y a bien enlèvement d'acide bromhydrique à l'acide bromosuccinique, et formation du fumarate ou du maléate de pyridine. Pour distinguer, on étudie les caractères de la solution aqueuse. Traitée par l'azotate d'argent, elle donne un précipité blanc soluble dans l'acide azotique; elle ne précipite pas l'eau de baryte; enfin, par l'acide sulfurique étendu elle se trouble, et si l'on extrait à l'éther, on obtient un corps blanc sublimable sans fondre vers 200°. Ce corps, peu soluble dans l'eau, et dont la solution forme un léger louche avec de l'eau laissée en contact avec du chlorure d'argent, possède toutes les propriétés de l'acide fumarique; le corps analysé était donc du fumarate d'argent.

En liqueur aqueuse, on opère d'une façon analogue : 10 gr. d'acide bromosuccinique sont dissous dans 10 gr. d'eau bouillante; après refroidissement on ajoute 12 gr. de pyridine et on abandonne le liquide à lui-même. Deux ou trois jours après, les parois du vase sont tapissées de petits cristaux que l'on recueille et qu'on lave; on les fait ensuite recristalliser dans l'eau bouillante; on obtient ainsi environ 10 gr. d'aiguilles blanches qui fondent en se décomposant à 194°; elles ne renferment pas de brome et leurs propriétés sont identiques à celles du corps obtenu en liqueur alcoolique; l'analyse vérifie d'ailleurs cette conclusion : (I) 0gr,3450 de subst. ont fourni 0gr,1540 d'eau et 0gr,7220 de CO^2; (II) 0gr,3203 de subst. ont fourni 0gr,1407 d'eau et 0gr,6535 de CO^2; (III) 0gr,5574 de subst. ont fourni 35cc,1 d'azote mesuré humide à 19° et 764 mm., soit 0gr,0412 — ou en centièmes, trouvé : C, 55.62 et 55.63; H, 4.83 et 4.87; N, 7.39 — calculé pour le fumarate monopyridique : C, 55.38; H, 4.61; N, 7.18.

On a de même fait un titrage acidimétrique : 0gr,3290 de matière ont saturé 16cc,85 de soude N/10, soit 1m,685 en présence de phtaléine du phénol : 1 molécule de soude est donc saturé par 0gr,195; calculé pour le fumarate 0,195.

Action de la quinoléine. — On opère absolument comme avec la pyridine : on dissout 10 gr. d'acide bromosuccinique dans 10 cc.

d'alcool bouillant et, après refroidissement de la solution on ajoute 20 gr. de quinoléine; le liquide s'échauffe et se prend en masse par refroidissement; on essore et on fait recristalliser dans l'alcool. On obtient ainsi 12 gr. de cristaux blancs, en aiguilles, peu solubles dans l'alcool froid, assez solubles dans l'alcool chaud, et presque insolubles dans l'eau. Ils se décomposent en fondant à 153°.

On en sèche un échantillon à l'air et on le soumet à l'analyse : il n'y a pas de brome. (I) $0^{gr},3105$ de matière ont fourni $0^{gr},1257$ d'eau et $0^{gr},7189$ de CO^2; (II) $0^{gr},3205$ de matière ont fourni $0^{gr},1337$ d'eau et $0^{gr},7484$ de CO^2; (III) $0^{gr},2843$ de matière ont fourni $0^{gr},1217$ d'eau et $0^{gr},6630$ de CO^2; (IV) $0^{gr},3353$ de matière ont fourni $16^{cc},5$ d'azote mesuré humide à 14° et 746 mm., soit $0^{gr},01927$ — ou en centièmes, trouvé : C, 63.14, 63.38 et 63.59; H, 4.47, 4.61 et 4.74; N, 5.74 — calculé pour $CO^2H\text{-}CH{=}CH\text{-}CO^2HC^9H^9N$: C, 63.67;; H, 4.49; N, 5.71.

On a également déterminé le poids moléculaire par titrage acidimétrique : $0^{gr},4026$ de matière ont été saturés par $16^{cc},5$ de soude N, 10, soit $1^m,65$; donc 1 molécule de soude est saturée par $0^{gr},244$ de substance : calculé $0^{gr},245$.

Nous voyons donc ici encore qu'il y a enlèvement d'acide bromhydrique à l'acide bromosuccinique et formation d'acide maléique ou fumarique.

L'étude des propriétés de la solution montre qu'on a affaire à l'acide fumarique; la solution ne précipite pas en effet par l'eau de baryte; elle donne avec l'azotate d'argent un précipité blanc soluble dans l'acide azotique; on a recueilli une certaine quantité du sel d'argent formé, on l'a séché à la température ordinaire et on y a dosé l'argent. La calcination directe ne réussit pas, la matière se décomposant avec une légère explosion; on a alors dissous $0^{gr},2505$ de sel dans l'acide azotique étendu et on a précipité l'argent par un excès d'iodure de potassium; l'iodure d'argent ainsi obtenu a été recueilli, lavé et séché; il pesait $0^{gr},3370$ correspondant à $0^{gr},1546$ d'argent, soit en centièmes 61,75; calculé pour le fumarate diargentique $C^4H^2O^4Ag^2 + H^2O$ préparé par Carius (1) 62,07. On a enfin isolé l'acide fumarique en traitant le sel par l'acide sulfurique étendu et extrayant à l'éther; le produit blanc résultant de l'évaporation est peu soluble dans l'eau et présente toutes les propriétés de l'acide fumarique.

(1) *Liebig's Ann. der Ch.*, t. 142, p. 158.

En liqueur aqueuse on obtient des résultats absolument différents : le mode opératoire est d'ailleurs toujours le même.

Dans 10 gr. d'eau bouillante on dissout 10 gr. d'acide bromosuccinique et à la solution refroidie on ajoute 20 gr. de quinoléine ; le liquide s'échauffe et les deux couches qui le constituaient d'abord ne tardent pas à se mélanger; on l'abandonne dans un cristallisoir, et au bout de 2 ou 3 jours, on recueille une croûte cristalline qu'on purifie par recristallisation dans l'eau bouillante.

On obtient ainsi 12 à 13 gr. d'aiguilles blanches très fines, brunissant à 150° et se décomposant à 152-153°. Ces cristaux ont des propriétés absolument différentes de celles du fumarate obtenu précédemment; ils sont à peu près insolubles dans l'alcool même à l'ébullition, peu solubles dans l'eau froide et assez solubles dans l'eau bouillante; leur solution aqueuse ne précipite pas l'azotate d'argent.

Un échantillon séché à l'air a été soumis à l'analyse, il ne renferme pas de brome. (I) $0^{gr},2902$ de matière ont fourni $0^{gr},1415$ d'eau et $0^{gr},6240$ de CO^2; (II) $0^{gr},3618$ de matière ont fourni $0^{gr},1690$ d'eau et $0^{gr},7807$ de CO^2; (III) $0^{gr},6500$ de matière ont fourni $2^{cc},2$ d'azote mesuré humide à 15° et 770 mm., soit $0^{gr},0338$; (IV) $0^{gr},4053$ de matière ont fourni $18^{cc},1$ d'azote mesuré humide à 17° sous 764 mm., soit $0^{gr},02146$ — ou en centièmes, trouvé : C, 58.65 et 58.84; H, 5.41 et 5.19; N, 5.21 et 5.29 — calculé pour $CO^2H\text{-}CHOH\text{-}CH^2\text{-}CO^2HC^9H^7N$: C, 59.20; H, 4.94; N, 5.32.

La détermination du poids moléculaire par titrage acidimétrique est également d'accord avec l'analyse : $0^{gr},3814$ de matière ont saturé $14^{cc},55$ de soude N/10, en présence de phtaléine du phénol, soit $1^{m}.455$. 1 molécule de soude est donc saturé par $0^{gr},262$ de substance; calculé pour le malate monoquinoléique : $0^{gr},263$.

Pour achever l'identification de ce composé, on en a traité 2 gr. par l'acide sulfurique étendu. Le liquide ne se trouble pas; si on essaye d'extraire à l'éther, il ne reste aucun résidu; en abandonnant le liquide dans un cristallisoir, on obtient au bout d'un jour ou deux des cristaux blancs; on les sépare de leur eau-mère, on les lave avec un peu d'alcool et on les fait recristalliser dans l'eau. Les cristaux blancs ainsi obtenus sont sans action sur la lumière polarisée, ils fondent à 113°; on a donc bien de l'acide malique inactif. Ce dernier, préparé à partir de l'acide bromosuccinique fond en effet entre 112 et 115° (1). Enfin, en chauffant une partie

1 Kekulé, *Bull. Soc. chim.*, août 1869.

de la substance obtenue à 150°, on obtient une masse blanche qui se sublime lentement et présente toutes les propriétés de l'acide fumarique, ce qui achève de caractériser l'acide malique.

Action de la quinaldine. — L'action de la quinaldine sur l'acide bromosuccinique en liqueur alcoolique est absolument la même que celle des autres bases étudiées. Dans 10 gr. d'alcool bouillant, on dissout 5 gr. d'acide bromosuccinique et, après refroidissement, on ajoute 10 gr. de quinaldine; le liquide s'échauffe et on l'abandonne à lui-même. Le lendemain, les parois du vase sont recouvertes de petits cristaux; on les recueille, on les lave avec un peu d'alcool et on les fait recristalliser dans ce solvant; les eaux-mères abandonnent de nouvelles récoltes de produit; on obtient en tout environ 9 gr. de cristaux blancs facilement solubles dans l'eau et l'alcool, surtout à chaud; ils fondent à 104°.

Un échantillon, séché à l'air, a été soumis à l'analyse; il ne renferme pas de brome. (I) $0^{gr},3858$ de matière ont fourni $0^{gr},1868$ d'eau et $1^{gr},0081$ de CO^2; (II) $0^{gr},3287$ de matière ont fourni $20^{cc},1$ d'azote mesuré humide à 20° sous 754 mm., soit $0^{gr},0232$ — ou en centièmes, trouvé : C, 71.25; H, 5.38; N, 7.07 — calculé pour $CO^2H\text{-}CH{=}CH\text{-}CO^2H(C^{10}H^9N)^2$: C, 71.64; H, 5.47; N, 6.96.

On a également déterminé le poids moléculaire par titrage acidimétrique : $0^{gr},4362$ de substance ont été saturés en présence de phtaléine du phénol par $17^{cc},0$ de soude N/10, soit 1^m70; 1 molécule de soude sature donc $0^{gr},256$ de substance; calculé $0^{gr},259$.

L'on a donc affaire là encore à un fumarate ou maléate; mais cette fois il est bibasique, tandis que dans les essais précédents nous avons toujours obtenu un fumarate monobasique.

La solution aqueuse précipite abondamment par l'azotate d'argent; le précipité blanc obtenu est soluble dans l'acide azotique.

Pour distinguer entre le maléate et le fumarate, on isole l'acide en traitant un peu de matière par l'acide sulfurique dilué et extrayant à l'éther; on reconnaît ainsi que l'on a bien de l'acide fumarique.

Si l'on traite la solution aqueuse du composé quinaldique par l'eau de baryte, on constate un trouble blanc très abondant, qui pourrait faire croire à la présence d'acide maléique, il n'en est cependant rien; ce trouble est dû à la quinaldine, insoluble dans l'eau, qui a été mise en liberté; il suffit de la rassembler en agitant le liquide avec un peu d'éther, pour constater l'absence de précipité et par suite d'acide maléique.

En solution aqueuse, le résultat est différent de celui obtenu en solution alcoolique.

Si l'on dissout 5 gr. d'acide bromosuccinique dans 10 gr. d'eau bouillante et que, après refroidissement, on ajoute 11 gr. de quinaldine, on obtient un liquide d'abord séparé en deux couches, qui ne tarde pas à devenir homogène en s'échauffant. Au bout de quelques jours, il se forme des cristaux fondant à 57°; ils sont très solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Un échantillon séché à l'air est soumis à l'analyse : (I) 0gr,2970 de matière ont fourni 0gr,1352 d'eau et 0gr,6421 de CO^2; (II) 0gr,2870 de matière ont fourni 0gr,1279 d'eau et 0gr.6222 de CO^2; (III) 0gr,2560 de matière ont fourni 0gr,1002 d'AgBr; (IV) 0gr,3915 de matière ont fourni 20cc,3 d'azote mesuré humide à 17° sous 748 mm., soit 0gr,0235 — ou en centièmes, trouvé : C, 58.96 et 59.12; H, 5.06 et 4.95; Br, 16.63; N, 6,01 — calculé pour $CO^2H\text{-}CHBr\text{-}CH^2\text{-}CO^2HC^{10}H^9N$: C, 59.62; H, 4.76; Br, 16.56; N, 5.79.

On a également déterminé le poids moléculaire par titrage acidimétrique : 0gr,4566 de matière ont été saturés par 19cc,2 de soude N/10, en présence de phtaléine du phénol, soit 1m,92. Par suite 2 molécules de soude sont saturés par 0gr,4756. Calculé 0,483, l'acide bromosuccinique étant bibasique.

Le produit ainsi isolé est assez instable et semble se décomposer même dans les eaux-mères où il s'est formé; il suffit d'ailleurs de le faire cristalliser dans l'alcool bouillant pour le transformer en un mélange de fumarate fondant à 104° et de bromhydrate fondant à 220°.

Conclusion. — On voit donc, en résumé, que vis-à-vis de l'acide bromosuccinique les trois bases étudiées se comportent de façon différente suivant qu'on opère en solution aqueuse ou en solution alcoolique.

En solution alcoolique l'action est la même pour les trois bases; l'acide bromosuccinique perd de l'acide bromhydrique et donne de l'acide fumarique; ce dernier forme avec l'excès de base un sel monobasique avec la pyridine et la quinoléine, bibasique avec la quinaldine.

En liqueur aqueuse les résultats varient avec la base employée, la pyridine continue à agir comme en liqueur alcoolique et à fournir du fumarate monopyridique; la quinoléine agit à la façon de l'oxyde d'argent et donne de l'acide malique inactif; enfin la quinaldine se combine simplement à l'acide pour former un bromosuccinate, d'ailleurs instable.

(Laboratoire de chimie de l'École normale supérieure.)

N° 171. — Action de la pyridine, de la quinoléine et de la quinaldine sur l'acide bibromosuccinique ; par M. Louis DUBREUIL.

L'action de la pyridine, de la quinoléine et de la quinaldine sur l'acide bibromosuccinique, bien que différente de l'action des mêmes bases sur l'acide bromosuccinique, varie encore avec la nature du solvant dans lequel on opère. On a étudié la réaction en liqueur aqueuse et en liqueur alcoolique.

Action de la pyridine. — On dissout 10 gr. d'acide bibromosuccinique dans 10 gr. d'alcool bouillant, puis on ajoute après refroidissement 10 gr. de pyridine ; le liquide s'échauffe et, finit par se prendre en une masse cristalline que l'on essore et qu'on lave avec un peu d'alcool : on fait ensuite recristalliser le produit obtenu dans l'alcool bouillant : on obtient ainsi des paillettes cristallines très blanches qui fondent en se décomposant à 137-138°. Il importe d'essorer le produit peu de temps après sa formation : un contact prolongé avec l'eau mère dans laquelle il a pris naissance, le souille de résines brunes dont il est difficile de le purifier, même par plusieurs cristallisations.

Un échantillon séché à l'air a été soumis à l'analyse : (I) $0^{gr},3400$ de mat. ont fourni $0^{gr},0964$ d'eau et $0^{gr},3700$ de CO^2 ; (II) $0^{gr},5062$ de mat. ont fourni $0^{gr},5091$ d'AgBr ; (III) $0^{gr},6865$ de mat. ont fourni $22^{cc},5$ d'azote mesuré humide à 20° sous 770 mm., soit $0^{gr},02657$ — ou en centièmes, trouvé : C, 29.67 ; H, 3.14 ; Br, 42.74 ; N, 3.87 — calculé pour $CO^2H\text{-}CHBr\text{-}CHBr\text{-}CO^2HC^5H^5N + H^2O$ C, 28.95 ; H, 2.94 ; Br, 42.89 ; N, 3.75.

On a également déterminé le poids moléculaire par un titrage acidimétrique ; $0^{gr},3552$ ont été saturés en présence de phtaléine du phénol par $19^{cc},2$ de soude N/10 soit $1^{m},92$; par suite 1 mol. de soude est saturée par $0^{gr},185$; calculé par le bibromosuccinate monopyridique $0^{gr},1865$, l'acide bibromosuccinique étant bibasique vis-à-vis de la phtaléine.

L'on a enfin isolé l'acide du composé en le traitant par l'acide sulfurique dilué et extrayant à l'éther : le résidu de l'évaporation est une poudre blanche peu soluble dans l'eau, ne fondant pas, mais brunissant vers 210° avec formation d'un léger sublimé ; ces propriétés concordent bien avec celles de l'acide bibromosuccinique : on a d'ailleurs fait l'analyse du produit : (I) $0^{gr},3245$ de mat. ont fourni $0^{gr},0467$ d'eau et $0^{gr},2143$ de CO^2 ; (II) $0^{gr},3672$ de mat. ont fourni $0^{gr},2123$ de AgBr — soit en cent. C, 18.01 ; H, 1.60 ;

Br, 57.81: cal. p. CO^2H-CHBr-CHBrCO^2H : C, 17.39; H, 1.45; Br, 57.97.

On a donc bien affaire au bibromosuccinate monopyridique CO^2H-CHBr-CHBr$CO^2HC^5H^5N + H^2O$.

En solution aqueuse le résultat est absolument différent. L'on dissout dans 50 cc. d'eau bouillante 28 gr. d'acide bibromosuccinique et, après refroidissement, on y ajoute 32 gr. de pyridine; le liquide s'échauffe et on l'abandonne à lui-même.

Au bout de 2 ou 3 jours, il se forme un dépôt cristallin que l'on recueille et lave avec un peu d'eau; on constate qu'il est à peu près insoluble dans l'alcool, aussi bien à froid qu'à chaud, et dans l'eau froide: il est un peu soluble dans l'eau bouillante, dont 100 cc. dissolvent 3 ou 4 grammes de substance. On le fait recristalliser dans ce solvant puis on recueille les cristaux et on les sèche à 60 degrés.

Ce sont de petites aiguilles blanches, ne fondant pas, mais brunissant à partir de 170° et se carbonisant rapidement à 210°. A l'analyse on constate qu'ils ne renferment pas de brome : (I) 0gr,3000 de substance ont fourni 0gr, d'eau et 0gr,6186 de CO^2; (II) 0gr,4730 de substance ont fourni 25cc,3 d'azote mesuré humide à 20 degrés sous 764 mm., soit 0gr,0296 — ou en centièmes: C, 56.23; H, 4.03; N, 6.78 — calculé pour CO^2H-C≡C-$CO^2HC^5H^5N$: C, 55.93; H, 3,62; N, 6.57.

On a enfin déterminé le poids moléculaire par titrage acidimétrique : 0gr,3783 ont été saturés en présence de phtaléine du phénol par 19cc,6 de soude N/10, soit 1m,96. Par suite, 1 mol. de soude sature 0gr,1929 de sub.; cal. pour CO^2H-C≡C-$CO^2HC^5H^5N$: 0gr,193.

On a donc bien obtenu l'acétylènedicarbonate monopyridique. Pour achever de le caractériser on a isolé l'acide; 2 gr. de substance ont été traités par une petite quantité d'acide sulfurique dilué, et on a extrait à l'éther : l'acide acétylènedicarbonique s'extrayant difficilement, il importe d'opérer sur un volume aussi réduit que possible de liqueur sulfurique et d'agiter au moins une dizaine de fois avec l'éther : l'évaporation de la solution éthérée fournit un résidu blanc fondant à 172-173°; le point indiqué pour l'acide acétylènedicarbonique est 175° (1)

On a encore identifié l'ac. acétylènedicarbonique par le procédé suivant: un peu de matière a été traitée par un excès d'eau de brome: puis on extrait à l'éther pour élever l'excès de brome. On acidule alors par l'acide sulfurique et on extrait de nouveau à

1. Bandrowsky, *D. ch. G.*, t. 10, p. 834.

l'éther: le résidu de l'évaporation fond à 124°. Dans ces conditions l'acide acétylène dicarbonique est transformé en acide bibromomaléique fondant à 123° (1).

Le liquide d'où on a extrait l'acétylènedicarbonate monopyridique est abandonné à l'évaporation spontanée. Il laisse d'abord déposer des cristaux identiques à ceux de la première récolte; puis il se forme des croûtes blanches au milieu desquelles se trouvent des cristaux volumineux colorés en jaune et se clivant facilement: cristaux et croûtes fondent à 200°, ils sont solubles dans l'eau et dans l'alcool, surtout à chaud; si on fait cristalliser leur mélange dans l'alcool dilué, les aiguilles obtenues fondent également à 200°. Les croûtes et les cristaux sont donc identiques: si on les fait cristalliser au contact de la pyridine, ils donnent de l'acétylènedicarbonate.

Un échantillon de matière recristallisée et séchée est soumis à l'analyse: (I) $0^{gr},2985$ de matière ont fourni $0^{gr},2044$ d'AgBr; (II) $0^{gr},4650$ de matière ont fourni $20^{cc},3$ d'azote mesuré humide à 18 degrés et 764 mm., soit $0^{gr},0239$ — ou en centièmes, Br, 29.43; N, 5.15 — calculé pour $CO^2H\text{-}CBr{=}CH\text{-}CO^2HC^5H^5N$: Br, 29.20, N, 5.15.

On a également déterminé le poids moléculaire par titrage acidimétrique. $0^{gr},3400$, de substance ont été saturés en présence de phtaléine du phénol par $25^{cc},0$ de soude N/10, soit $2^{mol},5$. Donc 1 mol. de soude est saturée par $0^{gr},1360$ — calculé pour $CO^2H\text{-}CBr{=}CH\text{-}CO^2HC^5H^5N$: $0^{gr},137$.

Il s'est donc formé un bromofumarate ou bromomaléate monopyridique. Pour distinguer, on a traité un peu de matière par l'acide sulfurique dilué et extrait à l'éther; le résidu de l'évaporation fond à 174-175°: l'acide bromofumarique fondant à 178° (2), on a bien du bromofumarate monopyridique.

Action de la quinoléine — Elle est tout à fait analogue à celle de la pyridine.

On dissout dans 10 cc. d'alcool bouillant 10 gr. d'acide bibromosuccinique, puis, après refroidissement on ajoute 18 gr. de quinoléine: le liquide s'échauffe puis se prend en une masse de cristaux blancs qu'on essore, lave à l'alcool et fait recristalliser dans ce dissolvant: on obtient ainsi environ 13 grammes de matière.

Il importe d'essorer peu de temps après la prise en masse: les eaux mères sont alors à peine colorées en jaune: les cristaux lais-

(1) KEKULÉ, *Ann. Chem.*, t. 138, p. 2.
(2) BANDROWSKY, *D. ch. G.*, t. 15, p. 2697.

sés à leur contact se redissolvent partiellement, et il se forme une grande quantité de résines rouge foncé, dont il est à peu près impossible de débarrasser les cristaux.

Le corps blanc obtenu en suivant les indications ci-dessus fond à 108° et se décompose à température plus élevée : il se dissout dans l'eau, et plus facilement encore dans l'alcool, surtout à chaud.

Un échantillon séché à l'air, a été analysé: (I) 0gr,3297 de substance ont donné 0gr,1090 d'eau et 0.5780 de CO^2; (II) 0gr,3780 de substance ont donné 0gr,1243 d'eau et 0gr,6544 de CO^2; (III) 0gr,3062 de substance ont donné 0gr,2081 d'AgBr; (IV) 0gr,7665 de substance ont donné 33 cc. d'azote mesuré humide à 18° et 764 ou 0gr,0389 — soit en centièmes, C, 47.80-47.22; H, 3.67-3.65; N, 5.07; Br, 28.89 — calculé pour $CO^2H\text{-}CHBr\text{-}CHBr\text{-}CO^2H(C^9H^7N)^2 + 2H^2O$ C, 47.82; H, 3.62; N, 5.07; Br, 28.98.

Le poids moléculaire a été déterminé par titrage acidimétrique 0gr,5450 de matière ont été saturés en présence de phtaléine du phénol par 20 cc. de soude N/10, soit 2 mol. Donc 1 mol. de soude est saturée par 0gr,2725 — calculé 0gr,276. Le composé obtenu est donc bien le bibromosuccinate diquinoléique.

$$CO^2H\text{-}CHBr\text{-}CHBr\text{-}CO^2H(C^9H^7N)^2 + 2H^2O.$$

L'acide qu'on en retire par traitement à l'acide sulfurique dilué et extraction à l'éther est identique à l'acide bibromosuccinique par ses propriétés physiques

En solution aqueuse, on a employé les mêmes proportions qu'en solution alcoolique ; 10 gr. d'acide bibromosuccinique ont été dissous dans 10 à 15 gr. d'eau bouillante : après refroidissement on ajoute 18 gr. de quinoléine: le liquide reste séparé en deux couches : par agitation il s'échauffe et ne tarde pas à devenir homogène. On l'abandonne alors à lui-même. Au bout de quelques jours il rougit fortement et laisse déposer un produit cristallin souillé de résines rouges, qu'on lave à l'alcool bouillant et fait recristalliser dans l'eau.

Le corps ainsi obtenu est jaunâtre, probablement à cause d'une trace de résine : il est à peu près insoluble dans l'alcool même bouillant et peu soluble dans l'eau: il se décompose à 210°.

Un échantillon séché à l'air a été analysé, il ne contient pas de brome : (I) 0gr,2606 de matière ont donné 0gr,0938 d'eau et 0gr,6126 de CO^2; (II) 0gr,2234 de matière ont donné 0gr,0798 d'eau et 0gr,5297 de CO^2; (III) 0gr,5120 de matière ont donné 25cc,2 d'azote mesuré humide à 16° et 758 mm., soit 0gr,0297 ; ou en centièmes :

C, 64.04-64.50; H, 3.99-3.96; N, 5.80 — calculé pour $CO^2H-C\equiv C-CO^2HC^9H^7N$: C, 64.19; H, 3.70; N, 5.76.

On a également déterminé le poids moléculaire par titrage acidimétrique 0gr, 2663 de substance ont été saturés en présence de phtaléine du phénol par 10cc,95 de soude N/10, soit 1m095, par suite 1 mol. de soude est saturée par 0gr,2482 — calculé 0gr,2430.

Le composé formé est donc bien l'acétylènedicarbonate monoquinoléique exactement comme dans le cas de la pyridine : mais le rendement est beaucoup plus faible, à cause de la facile résinification du liquide.

On a essayé d'isoler dans les eaux-mères le bromofumarate ou bromomaléate qui doit vraisemblablement y exister : malheureusement il se forme une grande quantité de résines rouge foncé d'où l'on n'a pu retirer aucun produit défini.

Action de la quinaldine. — En liqueur alcoolique tout se passe exactement comme avec la pyridine et la quinoléine. Dans 10 gr. d'alcool bouillant on dissout 5 gr. d'acide bibromosuccinique; puis, après refroidissement, on ajoute 11 gr. de quinaldine : le mélange s'échauffe, puis il laisse déposer de petites paillettes très blanches que l'on essore et on lave avec un peu d'alcool : on les fait ensuite recristalliser dans ce solvant.

Le produit ainsi obtenu fond à 133° en se décomposant. Il est peu soluble dans l'alcool froid, assez soluble dans l'alcool bouillant et presque insoluble dans l'eau.

Un échantillon séché à l'air est soumis à l'analyse; (I) 0gr,4000 de substance ont fourni 0gr,1325 d'eau et 0gr,5603 de CO^2; (II) 0gr,3280 de substance ont fourni 0gr,1102 d'eau et 0gr,4581 de CO^2; (III) 0gr,3450 de substance ont fourni 0gr,2957 de bromure d'argent; (IV) 0gr,3880 de substance ont fourni 10cc,3 d'azote mesuré humide à 15° et 764 mm., soit 0gr,0123; ou en centièmes : C, 38.20 et 38.08; H, 3.68 et 3.73; Br, 36.42; N, 3.16 — calculé pour $CO^2H-CHBr-CHBr-CO^2H-C^{10}H^9N+H^2O$: C, 38.44; H, 3.43 Br, 36.61; N, 3.20.

On a de plus déterminé le poids moléculaire par titrage acidimétrique, 0g,3612 de substance ont été saturés en présence de phtaléine du phénol par 16cc,70 de soude N/10, soit 1m,670 : par suite 1 mol. de soude sature 0gr,2163; calculé 0gr,2185, l'acide bibromosuccinique étant bibasique.

Enfin on a isolé l'acide en traitant un peu de composé par l'acide sulfurique étendu et extrayant à l'éther, cet acide a été identifié avec l'acide bromosuccinique par l'examen de ses propriétés, comme dans les cas précédemment étudiés.

Le sel obtenu est donc le dibromosuccinate monoquinaldique, bien que l'on ait employé un grand excès de base (4 molécules) par rapport à l'acide (1 molécule).

En liqueur aqueuse le résultat est différent.

On dissout dans 10 cc. d'eau bouillante 7 gr. d'acide bibromosuccinique et, après refroidissement, on ajoute 11 gr. de quinaldine et on agite à deux ou trois reprises pour rendre le liquide homogène; il s'échauffe et, après quelques jours de repos, laisse déposer des cristaux qu'on essore, qu'on lave, et qu'on fait recristalliser dans l'alcool bouillant.

Le produit ainsi obtenu fond à 130° en se décomposant; il est assez soluble dans l'eau et dans l'alcool, surtout à chaud; un échantillon séché à l'air a été analysé. (I) 0gr,3160 de matière ont donné 0gr,1048 d'eau et 0gr,5742 de CO^2; (II) 0gr,2830 de matière ont donné 0gr,1008 d'eau et 0gr,5188 de CO^2; (III) 0gr,3453 de mat. ont donné 0gr,1904 de bromure d'argent; (IV) 0gr,1850 de mat. ont donné 17cc,3 d'azote mesuré humide à 19° et 764 mm., soit 0gr,02034 — ou en centièmes, trouvé : C, 49.55 et 50.00; H, 3.67 et 3.95; Br, 23.55; N,4.19 — calculé pour $CO^2H\text{-}CBr{=}CH\text{-}CO^2HC^{10}H^9N$: C, 49.70; H, 3.55; Br, 23,66; N, 4.11.

On a également déterminé le poids moléculaire par un titrage acidimétrique : 0gr,3104 de substance ont été saturés en présence de phtaléine du phénol par 18cc,0 de soude N/10, soit 1m,80. Par suite 1 molécule de soude est saturée par 0gr,172; calculé pour le bromomaléate ou bromofumarate monoquinaldique : 0gr,169.

Pour identifier complètement le corps obtenu, il ne reste plus qu'à isoler l'acide; on y parvient facilement en traitant un peu de matière par l'acide sulfurique dilué et extrayant à l'éther; l'acide est en cristaux blancs fondant à 127°; c'est donc bien de l'acide bromomaléique qui, d'après Kékulé (1) fond à 128°.

Contrairement à ce qui se passe avec la pyridine, il se forme donc ici de l'acide bromomaléique et, bien que j'aie toujours employé un excès de base (4 molécules pour 1 d'acide) je n'ai pas pu enlever complètement le brome, pour arriver à l'acide acétylènedicarbonique, et c'est toujours le sel monoquinaldique que j'ai obtenu.

Conclusion. — En résumé, l'action de la pyridine, de la quinoléine et de la quinaldine sur l'acide bibromosuccinique est indépendante des proportions relatives d'acide et de base; mais elle varie avec la nature du solvant employé.

1. *Liebig's Ann.*, suppl., t. 1, p. 36.

En solution alcoolique les trois bases se comportent de la même façon; l'acide reste inaltéré et l'on obtient les bibromosuccinates monopyridique, diquinoléique et monoquinaldique, bien que dans les trois cas on ait un grand excès de base.

En solution aqueuse il y a enlèvement d'acide bromhydrique et formation d'acides non saturés; mais tandis qu'avec la pyridine et la quinoléine l'enlèvement du brome peut être total et conduit à l'acide acétylènedicarbonique avec formation de l'acide bromofumarique comme composé intermédiaire, tout au moins pour la pyridine, la quinaldine n'enlève jamais que la moitié du brome de l'acide bromosuccinique et provoque ainsi la formation d'acide bromomaléique.

(Laboratoire de chimie de l'École normale supérieure.)

N° 172. — Sur l'anilide protocatéchique; par M. Paul THIBAULT.

Ayant entrepris quelques expériences sur certains composés fournis par les acides oxybenzoïques et leurs dérivés, nous nous sommes trouvé conduit à préparer l'anilide de l'acide protocatéchique.

Pour cela nous avons tout d'abord appliqué la méthode proposée par Hugo Schiff (1) pour l'obtention de ce produit. Ce chimiste recommande le procédé suivant qu'il a employé pour la préparation de l'anilide de l'acide gallique : on commence par préparer l'éther diprotocatéchique, analogue à l'acide digallique décrit par cet auteur, en traitant poids égaux d'acide protocatéchique et d'anhydride arsénique par cinq fois leur poids d'eau à l'ébullition pendant une journée, puis reprenant par l'éther après refroidissement. Par le repos, il se forme trois couches : la couche moyenne recueillie par décantation est évaporée à sec et le résidu est traité par l'aniline pendant une heure entre 160 et 180°. Le produit ainsi obtenu retient énergiquement de l'arsenic dont on ne peut le débarrasser, ce qui arrive aussi pour l'acide digallique de synthèse, ainsi que l'ont montré Freda (2) et M. Vournasos (d'Athènes) (3).

Dans le cas de l'anilide protocatéchique, nous avons trouvé que les quantités d'arsenic retenues étaient comprises entre 7.37 et 8.59 0/0 d'arsenic métallique.

(1) H. Schiff, *D. ch. G.*, t. **15**, p. 2589.

(2) Freda, *D. ch. G.*, t. **12**, p. 1576.

(3) Vournasos, *Thèse de doctorat de l'Université de Paris (Pharmacie)*, 1903.

Le produit obtenu dans ces conditions ne pouvait pas être considéré comme l'anilide de l'acide protocatéchique en raison de la quantité d'impuretés retenues, aussi avons-nous cherché un mode de préparation qui permette d'isoler ce composé à l'état de pureté; nous avons pu y réussir en opérant de la façon suivante.

On met dans un ballon de l'acide protocatéchique avec un excès d'aniline et on porte le tout au bain-marie jusqu'à ce que la dissolution soit complète. L'expérience réussit bien en prenant 30 gr. d'acide protocatéchique et 60 gr. d'aniline. Quand tout est dissout, on ajoute, pour les quantités indiquées, 15 gr. d'oxychlorure de phosphore, par petites quantités et en ayant soin d'agiter fortement puis on chauffe de nouveau au bain d'huile vers + 120°, et on maintient cette température jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs d'acide chlorhydrique, ce que l'on reconnaît à ce qu'une baguette de verre imprégnée de solution ammoniacale, présentée à l'ouverture du ballon, ne donne plus de fumées blanches de chlorure d'ammonium. On laisse refroidir et on reprend par une solution aqueuse de carbonate de sodium, contenant environ 15 0/0 de sel sodique, qui dissout l'anilide formé et permet de séparer l'excès d'aniline qui n'a pas été attaqué; on neutralise alors par l'acide chlorhydrique étendu qui précipite l'anilide protocatéchique, on lave à l'eau puis on recueille sur un filtre et on sèche à basse température. On purifie par plusieurs cristallisations dans l'alcool.

Ainsi obtenu, l'anilide protocatéchique constitue de petits cristaux prismatiques, fusibles à + 154-156°, solubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, très peu solubles dans l'eau même à l'ébullition.

Si on chauffe cet anilide au delà de son point de fusion, il se décompose vers + 180° en régénérant l'aniline et l'acide protocatéchique.

L'analyse élémentaire de ce produit donne des chiffres concordants avec la formule $C^6H^3\begin{cases}OH\\OH\\CO\text{-}N<\begin{matrix}H\\C^6H^5\end{matrix}\end{cases}$.

	Trouvé.			Calculé pour $C^{13}H^{11}NO^3$.
	I.	II.	III.	
C	67.80	67.91	67.95	68.12
H	4.95	4.90	4.89	4.80
N	5.85	5.95	5.83	6.11
O (par diff.)	21.40	21.24	21.33	20.97

En résumé, dans cette note nous avons montré que l'anilide protocatéchique obtenu par la méthode de H. Schiff était impur et contenait de l'arsenic et nous avons pu donner un mode de préparation qui permet d'obtenir ce corps à l'état de pureté.

N° 173. — Sur la constitution du β-phénylacénaphtylméthane et sur la constitution de ses produits d'oxydation : l'acide β-benzylnaphtalique et l'acide β-benzoylnaphtalique; par **MM. Charles DZIEWONSKI** et **Marcus WECHSLER.**

[Travail présenté à l'Académie des sciences de Cracovie (1).]

Dans un travail publié dernièrement (2) dans ce Bulletin on a mentionné la synthèse d'un nouvel hydrocarbure : le phénylacénaphtylméthane et la formation de ses produits d'oxydation : l'acide benzylnaphtalique et l'acide benzoylnaphtalique. Les recherches entreprises sur la constitution de ces corps n'étant alors pas encore terminées, on n'a pu préciser la position du groupe benzylique dans le noyau de naphtylène de ces combinaisons. On a cependant fait remarquer, que l'acide benzoylnaphtalique, le produit d'oxydation de l'hydrocarbure mentionné, diffère sensiblement par ses propriétés de l'acide α-benzoylnaphtalique, obtenu par Graebe et Haas (3) en oxydant l'α-benzoylacénaphtène.

Les différences entre ces deux acides, qui nous permettaient de considérer ces corps comme isomériques, nous ont encouragés à entreprendre ce travail dans le but d'arriver à établir d'une façon précise la constitution du benzylacénaphtène.

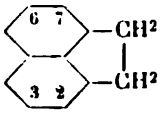
En distillant l'acide benzoylnaphtalique mélangé à l'oxyde de calcium nous avons réussi à le transformer en benzoylnaphtalène. Ce dernier soumis à l'action du chlorhydrate d'hydroxylamine en solution alcaline nous a donné une oxime caractéristique, de point de fusion 174°. En comparant les propriétés de cette oxime à celles des oximes des α- et β-benzoylnaphtalènes nous avons pu déterminer la position du groupement benzoylique dans le noyau de naphtylène de l'acide benzoylnaphtalique. Les deux oximes iso-

(1) Voir *Bull. internat. de l'Acad. des sciences de Cracovie*, mars 1904.
(2) Ch. Dziewonski et E. Dotta, *Bull. Soc. chim.*, 3e série, 1904, t. 31, p. 5[illegible].
(3) *Ann. d. Chem.*, 1903, t. 327, p. 77.

mères des α- et β-benzoylnaphtalènes (1) se laissent bien distinguer par leur point de fusion et par leur solubilité dans l'alcool.

L'oxime de l'α-benzoylnaphtalène fond à 142-144° et se dissout très facilement dans l'alcool, tandis que le β-isomère est moins soluble dans ce dissolvant et fond à 174-176°. Il nous était donc facile d'identifier l'oxime du benzoylnaphtalène, que nous avons obtenue, avec celle du β-benzoylnaphtalène, c'est ce qui nous a permis en même temps de déterminer la position β du groupement benzoylique dans le noyau naphtylénique de l'acide benzoylnaphtalique et la position β du groupe benzylique dans le noyau naphtylénique du benzylacénaphtène et de l'acide benzylnaphtalique.

S'il nous restait encore à résoudre la question dans quelle position β le groupement du benzyle est soudé à celui de l'acénaphtyle dans la molécule du phénylacénaphtylméthane : est-ce dans la position β_1 (= 2 = 7), ou dans la position β_2 (= 3 = 6), que cette connexion des deux restes a lieu ?



En nous servant des résultats obtenus dans un travail, qui vient d'être publié (2) en même temps que celui-ci, nous pouvons nous prononcer là-dessus.

Dans ce travail sur la déshydrogénation du phénylacénaphtylméthane on a remarqué, que le soufre réagit énergiquement sur cet hydrocarbure, mais que son action se limite à attaquer seulement deux groupements méthéniques de l'acénaphtyle, tandis que le troisième, celui du reste benzylique, reste inattaqué.

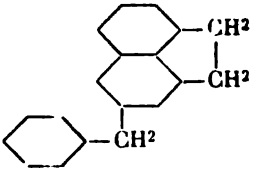
Cela prouve que ce dernier groupe devrait être un peu plus éloigné des deux autres complètement déshydrogénés.

En raison de ces faits il nous est permis de supposer, que le groupement méthénique du benzyle n'occupe pas la position β_1, qui est voisine aux deux autres groupes méthéniques d'acénaphtyle, mais une position β_2, qui est moins rapprochée aux groupes mentionnés, c'est ce qui le met plus à l'abri de l'action déshydrogénante du soufre.

(1) *Ann. d. Chem.*, t. **247**, p. 181.

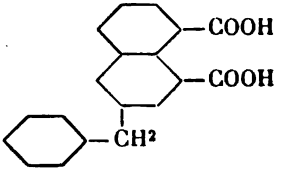
(2) Ch. Dziewonski, Synthèse d'un nouvel hydrocarbure aromat. de couleur jaune tribenzyldécacyclène, etc. (Voir le mémoire suivant).

C'est pour cela que cet hydrocarbure devra recevoir la formule du β_2-benzylacénaphtène

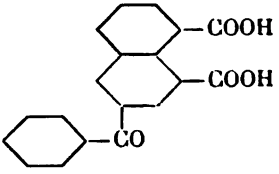


comme la plus acceptable.

Quant aux formules de ses produits d'oxydation, elles devraient être pour l'acide β_2-benzylnaphtalique



et pour l'acide β_2-benzoylnaphtalique



PARTIE PRATIQUE

On mélange 1 partie mol. d'anhydride de l'acide benzoylnaphtalique bien pulvérisé avec 2 parties mol. d'oxyde de calcium additionnées d'une petite quantité d'eau.

On chauffe ce mélange au bain-marie jusqu'à l'évaporation complète de l'eau, on introduit le produit bien séché et bien pulvérisé dans un petit ballon tubulé et on le soumet à la distillation.

En premier lieu, il distille une petite quantité de naphtalène sous forme de vapeurs blanches, très volatiles, qu'on reconnaît aisément à son odeur caractéristique.

La seconde partie passant sous forme d'une huile brune jaunâtre est recueillie et redistillée. On obtient ainsi une huile jaune, qui renferme à côté du benzoylnaphtalène une quantité minime de naphtalène.

β-*Naphtylphénylcétoxine* $C^6H^5.C:N(OH).C^{10}H^7$.

Cette combinaison a été obtenue et étudiée par Kegel dans son travail sur les naphtylphénylcétones.

Cet auteur a pu distinguer deux oximes isomères : l'oxime de l'α-benzoylnaphtalène, qui fond à 142-144° et celle du β-benzoylnaphtalène, qui entre en fusion à 174-176°.

En faisant agir le chlorhydrate d'hydroxylamine en solution alcaline sur le benzoylnaphtalène obtenu, comme il vient d'être dit plus haut, par la distillation de l'acide benzoylnaphtalique avec l'oxyde de calcium, nous avons obtenu une oxime analogue à celle du β-benzoylnaphtalène.

On chauffe pendant 20 heures au bain-marie 1 partie mol. du benzoylnaphtalène en solution alcoolique, 2 parties mol. de chlorhydrate d'hydroxylamine et 6,5 parties mol. d'hydrate de sodium. En neutralisant la solution obtenue par l'acide chlorhydrique dilué on obtient un précipité floconneux, coloré en jaune.

Ce précipité est filtré et cristallisé à plusieurs reprises dans l'alcool bouillant, en présence d'un peu de noir animal. A l'état de pureté notre oxime se présente sous forme de prismes blancs jaunâtres, qui entrent en fusion à 174°. Elle se dissout assez difficilement dans l'alcool.

L'analyse de ce corps nous a donné les résultats suivants : $0^{gr},1462$ de subst. donnent $7^{cc},6$ d'azote à 16° et une pression atm. de $708^{mm},6$ — soit en centièmes, théorie pour la formule $C^{17}H^{13}NO$: N, 5.66 — trouvé : N, 5.68.

Les propriétés de notre oxime étant identiques à celles de la β-naphtylphénylcétoxime, il nous est permis d'identifier ces deux corps, ainsi que de déterminer la position β du groupe benzylique dans le noyau naphtylénique du phénylacénaphtylméthane.

(Université de Fribourg, Institut de chimie II, laboratoire de M. M. de Thierry.)

N° 174. — Synthèse d'un nouvel hydrocarbure aromatique de couleur jaune : tribenzyldécacyclène (tribenzyltrinaphtylènebenzène), et d'un dérivé du thiophène de couleur rouge : dibenzyldinaphtylènethiophène; par **M. Charles DZIEWONSKI.**

[Travail présenté à l'Académie des sciences de Cracovie (1).]

L'action déshydrogénante du soufre sur l'acénaphtène que j'ai mentionnée dans ce Bulletin (2), il y a quelque temps, m'a permis l'effectuer la synthèse de deux nouveaux corps intéressants. Ces

(1) Voir *Bull. internat. de l'Acad. des sciences de Cracovie*, avril 1904.

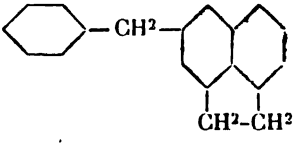
(2) *Bull. Soc. chim.* (3), 1903, t. 29, p. 374.

corps, dont l'un était l'hydrocarbure jaune, que j'ai appelé le « décacyclène » et l'autre représentant un dérivé du thiophène de couleur rouge, ont été obtenus, comme nous l'avons démontré, par une formation des noyaux du benzène et du thiophène.

Les résultats de cette déshydrogénation très satisfaisants au point de vue du rendement et de la pureté des corps obtenus, nous ont encouragé d'entreprendre un nouvel essai analogue, en employant dans la même réaction à la place de l'acénaphtène un de ses dérivés.

Un hydrocarbure de ce genre : le phénylacénaphtylméthane, contenant trois groupes méthéniques, a été obtenu par une synthèse décrite récemment par nous dans ce Bulletin (1). Il se forme par l'action de l'acénaphtène sur le chlorure du benzyle en présence du chlorure de zinc.

En nous basant sur nos recherches (2) concernant la constitution de cet hydrocarbure nous lui avons attribué la formule du β_2-benzylacénaphtène :



Cet hydrocarbure, dérivé de l'acénaphtène, renfermant trois groupements méthène, nous paraissait être un excellent point de départ pour un essai de déshydrogénation.

En faisant agir le soufre sur le phénylacénaphtylméthane nous avons pu effectivement obtenir les résultats très satisfaisants et analogues à ceux que l'on a constatés dans la réaction de déshydrogénation de l'acénaphtène.

Il s'est donc formé un hydrocarbure jaune d'un poids moléculaire beaucoup plus élevé et contenant moins d'hydrogène que le benzylacénaphtène, et de formule empirique $C^{57}H^{36}$. A côté de cet hydrocarbure nous avons obtenu une combinaison de couleur rouge, renfermant du soufre et ayant la formule emp. $C^{38}H^{24}S$.

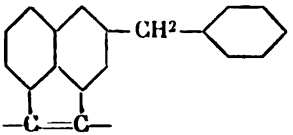
L'analyse de ces corps nous a démontré que deux groupements méthéniques du benzylacénaphtène ont été déshydrogénés, tandis que le troisième est resté inattaqué.

L'oxydation du corps rouge nous a fourni une combinaison identifiée avec l'acide β_2-benzoylnaphtalique, c'est ce qui prouve que

(1) *Ibid.*, 1903, t. **31**, p. 373.

(2) Ch. Dziewonski et M. Wechsler, Sur la constitution du β-phénylnaphtylméthane (précédent mémoire).

la déshydrogénation du benzylacénaphtène laisse intact le groupe méthénique du benzyle dans le noyau benzylacénaphtylène :



En raison des résultats de nos analyses communiquées ci-dessous et de nos essais sur la détermination du poids moléculaire des deux corps mentionnés, nous pouvons exprimer l'action du soufre sur le phénylacénaphtylméthane de la façon suivante :

$$5C^{19}H^{16} + 11S = C^{38}H^{24}S + C^{57}H^{36} + 10H^2S.$$

Par une triple connexion des trois restes du benzylacénaphtylène il se forme donc un hydrocarbure plus compliqué, que l'on doit considérer comme un tribenzyltrinaphtylènebenzène ou tribenzyldecacyclène.

Quant à la constitution du corps rouge renfermant du soufre, elle doit être interprétée d'une façon semblable à celle du dinaphtylènethiophène, en lui attribuant la formule du dibenzyldinaphtylenethiophène.

PARTIE PRATIQUE

(Recherches faites avec M. Eligio Dotta.)

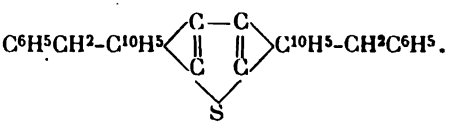
Préparation du dibenzyldinaphtylènethiophène et du tribenzyldécacyclène.

On chauffe doucement dans un ballon 50 gr. de phénylacénaphtylméthane bien mélangés avec 13 gr. de soufre en poudre. La matière contenue dans le ballon brunit rapidement, tout en restant cependant bien fluide. On laisse peu à peu la température s'élever jusqu'à ce que la masse soit en pleine ébullition, ce qui a lieu vers 210°. Alors la réaction devient de plus en plus énergique et se manifeste par un dégagement considérable d'hydrogène sulfuré. Dès que ce dégagement s'affaiblit on fait monter graduellement la température en ayant soin qu'elle ne dépasse pas 245°. On maintient encore quelque temps cette température et lorsque l'hydrogène sulfuré cesse de se dégager la réaction est finie. On laisse refroidir la masse et on l'épuise par l'alcool bouillant afin d'éloigner le phénylacénaphtylméthane inattaqué. La substance restante

est traitée à plusieurs reprises par le benzène bouillant qui la dissout complètement. La solution refroidie, une masse volumineuse colorée en jaune se dépose sous forme de petits cristaux jaunes, qui sont séparés par filtration et soumis à des cristallisations répétées dans le benzène ou dans l'aniline, en y ajoutant du noir animal.

Dans la solution benzénique reste un corps rouge, qu'on obtient en évaporant l'excès de benzène dans lequel il est très facilement soluble.

Dibenzyldinaphtylènethiophène



La première cristallisation du corps rouge se présente sous forme d'une masse brunâtre très impure. Afin d'arriver à une purification complète on le cristallise plusieurs fois dans le benzène en employant du noir animal.

On obtient ainsi un corps contenant du soufre qui cristallise sous forme de petites aiguilles de couleur rouge clair entrant en fusion à 207-210°. Il est très soluble à l'ébullition dans le benzène, le toluène, le xylène et autres hydrocarbures, il l'est facilement dans le chloroforme, l'aniline et le nitrobenzène.

D'autres dissolvants, tels que l'alcool, l'éther, l'acide acétique, etc., n'en dissolvent qu'une quantité minime.

Les solutions de ce corps dans l'acide sulfurique concentré à froid se colorent en violet.

Avec l'acide picrique il ne donne pas de combinaison stable.

L'analyse du dibenzyldinaphtylènethiophène nous a donné les résultats suivants : (I) $0^{gr},1356$ de subst. donnent $0^{gr},4429$ de CO^2 et $0^{gr},0565$ d'H^2O; (II) $0^{gr},1300$ de subst. donnent $0^{gr},4250$ de CO^2 et $0^{gr},0550$ d'H^2O. *Dosages du soufre.* — (III) $0^{gr},3500$ de subst. donnent $0^{gr},1518$ de $BaSO^4$; (IV) $0^{gr},3056$ de subst. donnent $0^{gr},1380$ de $BaSO^4$ — soit en centièmes, calculé pour la formule $C^{38}H^{24}S$ C, 89.06; H, 4.68; S, 6.25 — trouvé : C, 89.09 et 89.16; H, 4.83 et 4.75; S, 5.95 et 6.20.

Vu les chiffres obtenus la composition du corps rouge correspond exactement à la formule empirique $C^{38}H^{24}S$.

Nous avons déterminé le poids moléculaire du corps en question d'après la méthode ébullioscopique en employant de l'aniline et du benzène comme dissolvants.

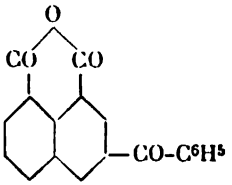
Voici les résultats de ces dosages :

	Dissolvant.	Substance.	Substance en p. 100.	Élévation de temp.	Poids moléculaire.	Poids mol. calculé.
	gr	gr				
I. Aniline...	25,547	0,5500	2.15	0°13	533	
	25,547	1,0618	4.15	0,255	525	**512**
II. Benzène..	22,13	0,4812	2.17	0,115	504	

Poids moléculaire calculé pour la formule $C^{38}H^{24}S = \mathbf{512}$.

L'oxydation du dibenzyldinaphtylènethiophène par l'acide chromique nous a fourni l'acide benzoylnaphtalique.

Anhydride de l'acide β_2-benzoylnaphtalique



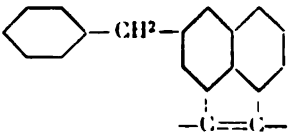
On ajoute peu à peu à 5 gr. du corps rouge suspendu dans 300 gr. d'acide acétique glacial bouillant une solution de 50 gr. d'acide chromique dans l'acide acétique dilué.

On chauffe ce mélange jusqu'à dissolution complète. La solution refroidie, on y ajoute un grand excès d'eau et on filtre après quelque temps le dépôt jaunâtre qui s'est formé.

Le corps ainsi obtenu se dissout dans l'acide acétique bouillant d'où il cristallise sous forme de grands prismes blancs et brillants. Il fond à 196°. L'analyse nous a donné les résultats suivants : 0gr,1116 de subst. donnent 0gr,3079 de CO^2 et 0gr,0338 d'H^2O — soit en centièmes, calculé pour $C^{19}H^{10}O^4$: C, 75.49; H, 3.31 — trouvé : C, 75.24; H, 3.56.

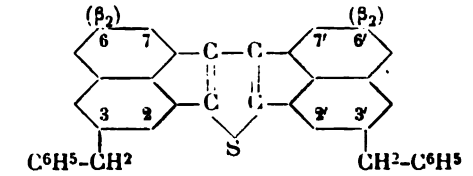
D'après les propriétés et l'analyse ce corps est l'anhydride de l'acide β_2-benzoylnaphtalique obtenu autrefois par oxydation du benzylacénaphtène.

L'analyse et l'oxydation du corps rouge, ainsi que la détermination de son poids moléculaire nous prouvent suffisamment qu'il se forme par liaison de deux restes de benzylacénaphtylène

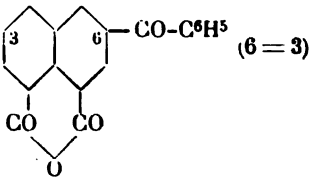


au moyen du soufre.

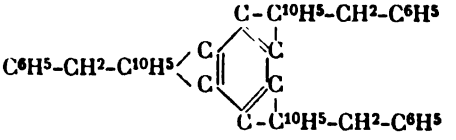
Les quatre atomes de carbone de ces deux restes se combinent sans nul doute par l'intermédiaire du soufre de façon à former le noyau thiophénique et la combinaison ainsi produite représente le dibenzyldinaphtylènethiophène de la formule



Dans cette formule les restes benzyliques sont placés dans la position β_2 des noyaux naphtyléniques. Il nous est cependant impossible de déterminer d'une façon précise auxquelles deux des quatre positions β_2 (3, 6 ou 3', 6') des noyaux naphtyléniques ces restes sont attachés, puisque les deux positions β_2 dans le produit d'oxydation du dibenzyldinaphtylènethiophène sont identiques :



Tribenzyldécacyclène $C^{57}H^{36}$



En faisant agir le soufre sur le phénylacénaphtylméthane on obtient, comme il vient d'être dit plus haut, à côté du dibenzyldinaphtylènethiophène, un second corps qui se dépose le premier de la solution benzénique du produit de la réaction. (On l'obtient avec un rendement de 14 0/0 environ).

Ce corps jaunâtre se laisse facilement purifier par cristallisations répétées dans le benzène ou dans l'aniline en présence du noir animal.

De cette façon nous avons obtenu des petites aiguilles jaunes clair formant une masse très volumineuse. Le corps en question se dissout dans le benzène, le toluène; très facilement dans le xylène, le naphtalène, l'aniline, etc. Il est presque insoluble dans l'alcool, l'éther et l'acide acétique bouillants.

La solution dans l'acide sulfurique concentré à froid se colore en vert.

La solubilité de cet hydrocarbure est beaucoup plus grande que celle du décacyclène. Ses solutions très étendues sont dichroïques, à côté de leur couleur jaune claire elles présentent une fluorescence verte, très forte.

Le tribenzyldécacyclène entre en fusion à 270°, tandis que le décacyclène fond à 387°.

L'analyse de cette combinaison nous a fourni les résultats suivants : (I) $0^{gr},1092$ de subst. donnent $0^{gr},3813$ de CO^2 et $0^{gr},0500$ d'H^2O; (II) $0^{gr},1082$ de subst. donnent $0^{gr},3714$ de CO^2 et $0^{gr},0504$ d'H^2O — soit en centièmes, calculé pour la formule $(C^{19}H^{12})^n$: C, 95.00; H, 5.00 — trouvé : C, 94.98 et 94.87; H, 5,08 et 5.17.

Cet hydrocarbure ne donne pas de combinaison stable avec l'acide picrique.

D'après les résultats des analyses la formule empirique est $(C^{19}H^{12})^n$.

Nous avons déterminé le poids moléculaire de notre hydrocarbure au moyen de la méthode ébullioscopique en employant l'aniline et le nitrobenzène comme dissolvants.

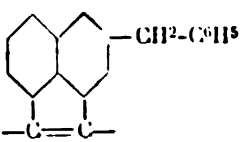
	Dissolvant.	Substance.	Substance en p. 100.	Élévation de la temp.	Poids mol.
	gr				
Aniline.....	25,53	0,5764	2.25	0°100	727
	25,53	1,1438	4.48	0,195	739
	25,414	0,3662	1.44	0,065	713
Nitrobenzène..	30,226	0,1231	1.10	0,095	738

Les chiffres obtenus indiquent que le poids moléculaire de notre hydrocarbure est 720, ce qui correspond à la formule $(C^{19}H^{12})^3 = C^{57}H^{36}$.

En oxydant le tribenzyldécacyclène par le bichromate de sodium en solution acétique nous avons obtenu un corps de couleur brune dont la constitution n'a pas été jusqu'à présent approfondie.

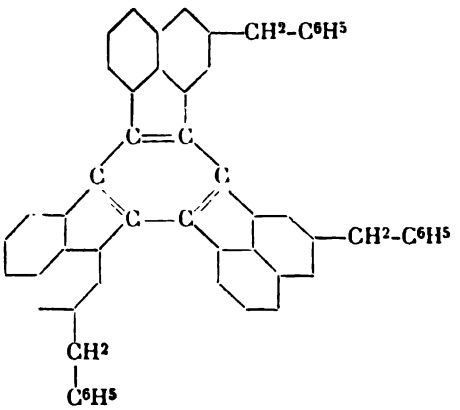
Les essais ci-dessus mentionnés nous permettent de nous prononcer sur la constitution de l'hydrocarbure en question.

Il représente sans doute une combinaison de trois restes du benzylacénaphtylène



qui sont liés l'un à l'autre par leurs carbones latéraux.

Ainsi il se forme un corps dans lequel trois groupements benzyl-naphtyléniques sont soudés au noyau du benzène :



On peut donc considérer notre hydrocarbure comme un dérivé benzylique du décacyclène, c'est-à-dire comme un tribenzyltrinaphtylènebenzène ou tribenzyldécacyclène.

En terminant ce mémoire je me permets de me réserver le droit de continuer les recherches sur le sujet de cette communication.

(Université de Fribourg, Institut de chimie II.)

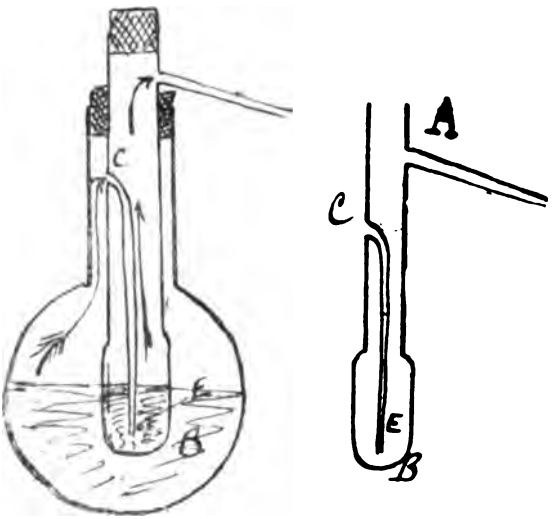
N° 175. — Petit appareil de laboratoire pour entraînement à la vapeur; par M. M. Emm. POZZI-ESCOT.

L'entraînement à la vapeur est une opération courante dans les laboratoires de recherches, mais le montage et le démontage de tels appareils est long en général et fait perdre souvent beaucoup de temps.

Pour parer à ces inconvénients et pour avoir aussi un appareil peu volumineux, permettant d'effectuer sans encombrement plusieurs opérations à la fois et cela sans aucune surveillance, j'ai imaginé un petit appareil qui me paraît appelé à jouer un certain rôle dans les laboratoires de recherches et d'analyses; il me rend des services journaliers.

Mon appareil comprend uniquement un tube laboratoire de 11 à 18 mm. de diamètre AB, ouvert à l'extrémité A et portant en B un renflement soufflé formant ampoule d'un volume variable, environ 20 à 30 cc. L'appareil doit être construit de telle sorte qu'on puisse le faire passer par le col d'un ballon ordinaire de 1 litre.

Le tube doit avoir environ 300 mm. de hauteur; à 180 mm. environ de l'extrémité B on soude intérieurement un tube CE ouvert en C et dont l'extrémité ouverte intérieure E vient déboucher à 4 ou 5 mm. du bas du tube AB vers B, comme l'indique du reste la figure. Enfin, on peut aussi souder en A, à 18-20 mm. de l'extrémité ouverte un tube droit ouvert, tels que ceux dont sont munis les ballons rectificateurs.



Pour se servir de cet appareil on y introduit le liquide à soumettre à un entrainement à la vapeur, on ajuste l'extrémité supérieure à un réfrigérant et on introduit le tube dans un ballon en verre, au col duquel on le fixe par un bouchon ou une bague en caoutchouc.

On a introduit au préalable dans le ballon le liquide dont les vapeurs devront servir à l'entrainement et on le porte à l'ébullition sur un bec de gaz. Les vapeurs produites, ne trouvant pas d'autres issues que le petit tube CE, s'échappent par celui-ci et viennent barbotter dans le liquide situé en B, déjà chauffé à l'ébullition par conduction, s'élèvent dans le tube AB maintenu à la température d'ébullition par la gaine de vapeur qui l'entoure extérieurement et viennent se condenser dans le réfrigérant en provoquant l'entrainement désiré.

L'appareil est, on le voit, des plus simples, sa conduite automatique et ne nécessite aucune surveillance de la part de l'opérateur;

il trouve son application dans un grand nombre de circonstances. Je signale comme particulièrement intéressant la possibilité de faire servir ce petit appareil au dosage de l'acidité volatile ; dans les vins et les boissons fermentées en particulier.

(Institut de Recherches de Malzéville-Nancy, laboratoires de chimie.)

N° 176. — Contribution à l'analyse des essences de rose; par MM. P. JEANCARD et C. SATIE.

La distillation des roses à la vapeur d'eau est faite en vue d'obtenir soit de l'essence, soit des eaux parfumées, ou eaux de roses, dont les emplois sont connus. Dans le premier cas, pendant la distillation, les eaux séparées de l'essence par l'essencier servent à recharger l'appareil. On obtient ainsi 300 gr. d'essence pour 1,000 kilogr. de roses, quand la saison est favorable. Dans le deuxième cas, on distille 1 kilogr. d'eau par kilogr. de fleurs mises dans l'alambic. On n'obtient, alors, qu'une quantité insignifiante d'essence, environ 60 à 70 gr. pour 1,000 kilogr. de roses. En Bulgarie, on distille pour obtenir l'essence et en Provence pour l'essence et principalement pour les eaux parfumées.

Dans le courant des deux dernières années, nous avons eu l'occasion d'examiner des essences obtenues avec et sans cohobage ainsi que des essences provenant de la distillation des parties vertes des roses.

Ayant fait un triage de roses et éliminé tous les pétales, nous avons distillé à la vapeur d'eau toutes les autres parties constitutives de la fleur (calices, sépales, pistils, étamines, etc.). 1,000 kilogr. de ces parties vertes nous ont donné une cinquantaine de grammes d'une essence verte ayant les constantes suivantes :

Point de congélation	+ 8°
Stéaroptène 0/0	51.13
Poids spécifique à 15°	0,8701
Pouvoir rotatoire à 15°	—41°
Acidité	6,12
Indice de saponification	22,4
Alcools totaux 0/0	13.99
Citronellol 0/0	13.56

En versant un peu de cette essence dans de l'alcool à 96° il y a séparation d'une couche huileuse verte. Les 51,13 0/0 de stéaroptène sont constitués en majeure partie par un corps fondant vers

14°. Le pouvoir rotatoire fortement lévogyre de cette essence est à signaler, ainsi que ce fait que les alcools totaux sont constitués par du citronnellol.

Une essence obtenue des roses entières de Cannes par distillation (et en cohobant), avait les constantes suivantes :

Essence.....	Point de congélation.....	25°5
	Stéaroptène 0/0.....	33.20
Eléoptène....	Poids spécifique à 15°.....	0,8790
	Pouvoir rotatoire.....	—3°
	Solubilité : alcool à 70°.....	2
	Alcools totaux 0/0.....	88.55
	Citronnellol 0/0.....	22.40

En ne cohobant pas les eaux pendant la distillation, c'est-à-dire en retirant de l'alambic 1 kilogr. d'eau par kilogr. de fleurs mises en distillation, on obtient, avons-nous vu, une quantité très faible d'une essence dont les constantes principales sont les suivantes :

Point de congélation.....	25°9
Stéaroptène 0/0.....	58.88
Acidité.....	2.24
Indice de saponification.....	14.70
Alcools totaux 0/0.....	32
Citronnellol 0/0.....	15.10

Nous avons eu également l'occasion d'examiner une essence obtenue par la distillation de la rose thé. Cette essence, qui a une odeur toute spéciale contient 72 à 74 0/0 de stéaroptène, quoique son point de congélation ne soit que de 23°,5. Mais ce stéaroptène est constitué par deux corps fondant l'un vers 14° et l'autre vers 10°. Ce stéaroptène paraît donc constitué comme celui de l'essence de calices.

Ces faits tendent à montrer une fois de plus qu'il est peu rationnel d'apprécier les essences de roses uniquement d'après le point de congélation. Ce dernier n'est pas forcément en rapport avec la teneur en stéaroptène. Le mieux est, pensons-nous, de caractériser une essence *au moins* par sa teneur en stéaroptène et en citronnellol. Ces déterminations sont aisées, se font avec une précision suffisante et n'exigent qu'une dizaine de grammes d'essence.

Nous opérons ainsi : on pèse 10 gr. d'essence dans un becher-glass ; on ajoute 50 cc. d'acétone et on refroidit vers —10° sans agiter ; on décante en recueillant le liquide sur un filtre entouré

d'un mélange réfrigérant; on lave plusieurs fois avec de l'acétone et l'on essore le stéaroptène par le vide. Le filtre taré est séché dans le vide sur l'acide sulfurique; son poids donnera celui du stéaroptène.

Le liquide essoré est de nouveau glacé. Si le premier glaçage a été bien fait, le second ne donne rien. On distille alors l'acétone dans un ballon léger, taré, muni d'une petite colonne. La distillation est finie dans le vide. Entre le poids de l'éléoptène trouvé ainsi et celui déduit de la quantité du stéaroptène pesé, la différence est inférieure à 1 0/0.

Il est aisé de déterminer ensuite les différentes constantes de l'éléoptène dont la plus importante est certainement la teneur en citronnellol. L'emploi de l'acétone pour éliminer le stéaroptène est préférable à celui de l'alcool à 75°, ordinairement employé, puisque par distillation l'acétone abandonne l'éléoptène sans eau. Notons qu'il est préférable de déterminer l'acidité et l'indice de saponification sur l'essence initiale.

Nous avons analysé, depuis plus d'un an, un grand nombre d'essences d'Orient. Voici les limites entre lesquelles ont oscillé ces constantes pour une dizaine d'échantillons que nous avons tout lieu de croire être des essences pures.

Essence.....	Point de congélation.....	19 à 21°
	Stéaroptène 0/0.....	18 à 23
Eléoptène....	Poids spécifique à 15°...	0,886 à 0,888
	Pouvoir rotatoire.....	—1 à —3°
	Solubilité : alcool à 70°..	1,5
	Acidité..... ..	1 à 2
	Indice de saponification..	10 à 12
	Alcools totaux.....	84 à 88
	Citronnellol.....	30 à 40

Actuellement, nous adoptons provisoirement les limites suivantes :

	Essence de Provence.	Essence de Bulgarie.
Stéaroptène 0/0.....	30 à 35	18 à 23
Citronnellol dans l'éléoptène.....	20 à 23	30 à 40

On voit que les chiffres relatifs à la rose de Provence sont analogues à ceux de la rose de Saxe, chiffres déterminés par MM. les chimistes de la maison Schimmel (1).

(1) SCHIMMEL, *Bull. sem.*, mai 1901, p. 48.

Une essence de rose se trouve caractérisée en partie par sa teneur en stéaroptène et en citronnellol. Ces teneurs varient avec l'espèce de rose traitée; mais pour les essences que l'on rencontre dans le commerce, essences de Bulgarie et de Provence principalement, ces variations n'oscillent qu'entre de faibles limites.

(Travail fait au laboratoire de recherches de la maison Jeancard fils, à Cannes.)

N° 177. — Distribution de quelques substances organiques dans la fleur d'oranger; par MM. Eug. CHARABOT et G. LALOUE.

En vue de pousser plus loin nos recherches sur la distribution des substances odorantes dans les plantes, nous avons effectué sur la fleur d'oranger (*Citrus bigaradia*) une étude analogue à celles dont les résultats ont été publiés précédemment (1).

Les boutons floraux et les fleurs épanouies dont nous allons faire l'examen comparatif proviennent, nous l'indiquons une fois pour toutes, des mêmes arbres. Au début de la floraison (9 mai 1903) nous avons, dans un même lot de fleurs, fait séparer soigneusement les boutons d'avec les fleurs épanouies. A la fin de la récolte (5 juin) nous avons fait une nouvelle étude identique à la précédente.

Développement des fleurs. Eau et matière sèche.

1° *Boutons floraux.* — Nous avons, en vue du dosage de l'eau et de la matière sèche, soumis à la dessiccation jusqu'à poids invariable 410 boutons d'oranger pesant ensemble 100 gr. Voici les résultats de ce dosage :

Matière sèche	21.3 %
Eau	78.7

Des nombres ci-dessus on déduit qu'un bouton d'oranger pesait 0gr,244.

2° *Fleurs épanouies.* — A l'état frais une fleur pèse 0gr,702 et renferme :

	gr
Pétales	0,365
Parties autres que les pétales	0,337

(1) *Bull. Soc. chim.* (3), t. **29**, p. 838; t. **31**, p. 195 et notre dernier mémoire.

Ce résultat a été obtenu en opérant sur 285 fleurs qui pesaient 200 gr.

Les proportions respectives des pétales et des autres pièces florales sont les suivantes :

Pétales	52 %
Parties autres que les pétales	48

Toutefois, une séparation effectuée sur 50 kilogr. de fleurs, et par conséquent un peu moins minutieuse, a conduit aux proportions suivantes :

Pétales	44 %
Parties autres que les pétales	56

De ces nombres on déduit qu'une fleur renfermait :

Pétales	0gr,309
Parties autres que les pétales	0,393

Les calculs relatifs à la distribution des substances organiques dans la fleur seront faits en utilisant les premiers ou les derniers nombres, selon le lot de fleurs sur lequel nous aurons effectué la détermination de ces substances.

Le dosage de l'eau et de la matière sèche a donné les résultats suivants :

	Matière sèche.	Eau.
Pétales	14.3 %	85.7 %
Autres pièces florales	22.5	77.5
Fleur entière	18.2	81.8

On voit que *la fleur s'enrichit en eau pendant son épanouissement. Les pétales sont plus hydratés que l'ensemble des autres pièces florales.*

Deux déterminations faites à la fin de la récolte (5 juin) ont donné les résultats que voici.

En opérant sur 8 fleurs nous avons trouvé qu'elles renfermaient :

Pétales	53.8 %
Autres pièces florales	46.2

La séparation faite sur un lot de 50 kilogr. de fleurs a donné :

Pétales	43.4 %
Autres pièces florales	56.6

Ces nombres concordent bien avec ceux obtenus au début de la récolte.

Faisons remarquer que *la fleur est sensiblement plus hydratée que la feuille et que la tige.*

Acidité volatile.

Voici les résultats obtenus en faisant la moyenne des nombres fournis par plusieurs déterminations :

	Boutons floraux. Acidité volatile en cc. d'acide 1/50 normal p. 100 de matière		*Fleurs épanouies.* Acidité volatile en cc. d'acide 1/50 normal p. 100 de matière	
	fraîche.	sèche.	fraîche.	sèche.
Pétales.....	»	»	10cc,25	71cc,7
Autres pièces florales. .	»	»	11,9	52,8
Fleur entière.....	20cc,5	96cc,2	11,1	60,7

Rapportant les résultats à l'unité d'organe, nous trouvons :

1° Pour l'acidité volatile d'un bouton : 0cc,05;

2° Pour l'acidité volatile d'une fleur épanouie, 0cc,078, se décomposant ainsi : pour les pétales, 0cc,038; pour les autres parties de la fleur, 0cc,040.

On peut conclure de ces résultats que *l'acidité volatile, en valeur absolue, augmente dans une fleur pendant l'épanouissement de celle-ci; elle est répartie en quantités à peu près égales entre les pétales et l'ensemble des autres pièces florales.*

L'acidité volatile rapportée à 100 parties de substance diminue dans la matière fraîche et dans la matière sèche pendant le développement de la fleur. L'acidité volatile des pétales frais est moindre que celle de l'ensemble des autres parties de la fleur, mais cela provient de leur plus grande hydratation, la matière sèche des pétales possède une acidité volatile supérieure.

Composés odorants.

En vue d'arriver à connaître la distribution des produits odorants dans la fleur, nous avons effectué des recherches, d'une part sur les pétales, d'autre part sur les organes de la fleur autres que les pétales. Nous avons comparé aussi la composition de l'huile essentielle extraite des boutons d'oranger à celle retirée des fleurs épanouies.

Pour contrôler nos résultats nous avons effectué deux séries d'expériences, l'une le 9 mai 1903, c'est-à-dire au début de la récolte, l'autre le 5 juin, c'est-à-dire à la fin.

Nous avons, avec les fleurs épanouies, opéré chaque fois sur 50 kilogr. de fleurs. Les pétales ont été soigneusement séparés des autres pièces florales. Pour réaliser rapidement cette séparation, de façon à éviter tout échange de principes odorants entre les divers organes postérieurement à la cueillette, nous avons utilisé le concours d'un nombre assez considérable d'ouvriers. Dans ces conditions l'opération n'a pas duré plus de 3 heures.

En distillant avec la vapeur d'eau, au début de la récolte, 30 kilogr. de *boutons* d'oranger préalablement broyés, nous avons obtenu $10^{gr},89$ d'essence et recueilli 30 litres d'eau qui, épuisés au moyen de l'éther de pétrole, ont abandonné encore $4^{gr},2$ d'huile essentielle; le poids total de l'essence extraite des boutons se trouve donc porté à $15^{gr},09$, d'où l'on déduit les résultats que voici :

9 mai. — Proportion d'huile essentielle contenue dans 100 parties de boutons d'oranger		Poids d'essence contenu dans une fleur à l'état de bouton.
frais.	secs.	
0,0503	0,236	$0^{mgr},123$

A la fin de la récolte (5 juin), 28 kilogr. de boutons ont fourni directement $19^{gr},88$ d'essence; nous avons retiré en outre $6^{gr},63$ d'essence des eaux de distillation; au total nous avons obtenu $26^{gr},51$ d'huile essentielle.

5 juin. — Proportion d'huile essentielle contenue dans 100 parties de boutons floraux d'oranger		Poids d'essence contenu dans une fleur à l'état de bouton.
frais.	secs.	
0,095	0,416	$0^{mgr},232$

Les moyennes des nombres fournies par les deux opérations sont les suivantes :

Proportion d'huile essentielle contenue dans 100 parties de boutons floraux d'oranger		Poids d'essence contenu dans une fleur à l'état de bouton.
frais.	secs.	
0,0726	**0,341**	**$0^{mgr},1775$**

Le 9 mai, 50 kilogr. de *fleurs épanouies* ont fourni $21^{kgr},6$ de pétales et $27^{kgr},6$ d'organes autres que les pétales (perte d'eau

pendant l'opération, $0^{kgr},8$). La distillation séparée de ces deux lots de pièces florales a donné les résultats que voici :

	9 mai. — Poids de fleurs épanouies : 50 kg.	
	Pétales : $21^{kg},6$.	Parties de la fleur autres que les pétales : $27^{kg},6$.
	gr	gr
Essence séparée par décantation.....	16,10	9,91
— extraite des eaux (1).....	5,15	3,87
— totale.....	21,25	13,78

D'où l'on déduit :

	Proportion d'essence contenue dans 100 parties de matière		Poids d'essence correspondant à une fleur.
	fraîche.	sèche.	
			mgr
Pétales.....	0,0984	0,688	0,304
Organes floraux autres que les pétales.....	0,0499	0,222	0,196
Fleur entière.....	0,0712	0,385	0,500

A la fin de la récolte, le 5 juin, 50 kilogr. de fleurs épanouies ont donné $21^{kgr},35$ de pétales et $27^{kgr},90$ d'organes autres que les pétales. Voici, groupés sous forme de tableau, les résultats de cette seconde série d'expériences :

	5 juin. Poids de fleurs épanouies : 50 kg.	
	Pétales $21^{kg},35$.	Parties de la fleur autres que les pétales : $27^{kg},9$.
	gr	gr
Essence séparée par décantation.....	15,6	11,21
— extraite des eaux.....	5,9	9,62
— totale.....	21,5	20,83

On déduit de ces nombres ceux que voici :

	Proportion d'essence contenue dans 100 parties de matière		Poids d'essence correspondant à une fleur.
	fraîche.	sèche.	
			mgr
Pétales.....	0,1011	0,706	0,312
Organes floraux autres que les pétales.....	0,0751	0,342	0,295
Fleur entière.....	0,0864	0,472	0,607

(1) Eau recueillie : 20 litres avec les pétales, 25 litres avec les autres pièces florales.

Les résultats moyens de ces deux séries d'expériences effectuées avec les fleurs épanouies sont les suivants :

	Proportion d'huile essentielle contenue dans 100 parties de matière		Poids d'essence correspondant à une fleur.
	fraîche.	sèche.	mgr
Pétales	0,0997	0,607	0,308
Organes floraux autres que les pétales	0,0626	0,282	0,245
Fleur entière	0,0788	0,428	0,553

On voit que *les pétales renferment la majeure partie de l'huile essentielle de la fleur; ils en contiennent également la plus grande proportion centésimale.*

Pendant la floraison le poids d'huile essentielle augmente sensiblement dans une fleur; sa proportion centésimale augmente dans la matière fraîche et surtout dans la matière sèche. Il résulte de ce dernier point que, *contrairement à ce qui se passe dans la feuille et la tige, la formation ou l'accumulation des produits odorants dans la fleur est plus active lorsque l'organe est en plein développement qu'à un stade antérieur.*

Faisons connaître maintenant la composition des diverses huiles essentielles. Au préalable il convient d'indiquer que le dosage des alcools par acétylation donne la proportion d'alcool pour 100 d'essence dépouillée de son anthranilate de méthyle, c'est ce que nous appellerons la portion terpénique de l'essence.

Tableau

	1° 9 mai 1903.				2° 5 juin 1903.			
	Essence de boutons floraux.	Essences de fleurs épanouies.			Essence de boutons floraux.	Essences de fleurs épanouies.		
		Pétales.	Parties de la fleur autres que les pétales.	Fleur complète.		Pétales.	Parties de la fleur autres que les pétales.	Fleur complète.
Éther total (calculé en CH^3–$COOC^{10}H^{17}$).....	11.8 %	17.1 %	18.0 %	17.5 %	15.1 %	20.3 %	18.1 %	19.2 %
Éthers terpéniques p. 100 d'essence...	10.1	13.3	15.0	14.0	13.8	17.7	15.9	16.9
Éthers terpéniques p. 100 de portion terpénique.	10.2	13.7	15.3	14.3	13.9	18.0	16.2	17.1
Anthranilate de méthyle.....	1.3	2.9	2.3	2.7	1.0	2.0	1.7	1.9
Alcool libre p 100 de portion terpénique (1). ..	29.3	34.9	33.3	34.2	33.1	31.2	32.7	31.9
Alcool combiné --	8.0	10.8	12.0	11.3	10.9	14.1	12.7	13.4
Alcool total --	37.3	45.7	45.3	45.5	44.0	45.3	45.4	45.3
Géraniol total —	»	»	»	»	10.0	15.3	15.0	15.2
Linalol total --	»	»	»	»	34.0	30.0	30.4	30.1
Composition centésimale de la portion alcoolique totale. { Géraniol.	»	»	»	»	22.7	33.8	33.0	33.5
Composition centésimale de la portion alcoolique totale. { Linalol	»	»	»	»	77.3	66.2	67.0	66.5
Alcool combiné / Alcool total	21.4 / 100	»	»	24.8 / 100	22.5 / 100	»	»	29.6 / 100

(1, Nombres corrigés.

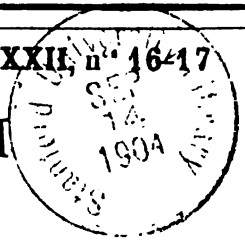
L'examen de ce tableau conduit aux remarques suivantes :

Pendant le développement de la fleur, l'huile essentielle s'enrichit en éthers d'alcools terpéniques, en anthranilate de méthyle et en alcool total. Le rapport entre la quantité d'alcool combiné et celle d'alcool total s'accroît ; en d'autres termes, *l'éthérification se continue dans la fleur, mais d'une façon lente.* La proportion de géraniol augmente et celle de linalol diminue, si bien que le mélange alcoolique s'enrichit en géraniol.

Entre l'huile essentielle extraite des pétales et celle provenant des utres organes floraux, on n'observe pas, après l'épanouissement des fleurs, de différences de composition bien sensibles ; toutefois *la première est un peu plus riche en anthranilate de méthyle que la seconde.*

Il convient enfin de remarquer que chez la fleur le rapport entre l'alcool combiné et l'alcool total est sensiblement plus faible que chez la feuille, et surtout que chez la tige.

5 Sept. 1904 3e série, t. XXXI-XXXII, n°s 16-17



BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

COMPRENANT

LE PROCÈS-VERBAL DES SÉANCES, LES MÉMOIRES

PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ

L'ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

PUBLIÉS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER

LA REVUE DES BREVETS, ETC.

COMMISSION D'IMPRESSION :

MM. G. ANDRÉ, V. AUGER, A. BÉHAL, G. BERTRAND, A. GAUTIER, M. HANRIOT, H. MOISSAN.

RÉDACTEURS :

MM. P. ADAM, V. AUGER, BLAISE, L. BOURGEOIS, L. BOUVEAULT, M. BOCKER, COPAUX, A. CORVISY, M. DELACRE, DESGREZ, J. DUPONT, FERNBACH, FREUNDLER, HÉBERT, LAMBLING, LESPIEAU, MARQUIS, F. REVERDIN, TH. SCHNEIDER, SIMON, VALEUR, VÈZES, WAHL, ED. WILLM.

Secrétaire de la rédaction : M. BÉHAL.

Ce numéro contient :

Procès-verbaux et Mémoires..... Tome XXXI, p. 945 à 992
Analyse des Travaux étrangers..... Tome XXXII, p. 929 à 962

Le *Bulletin* paraît en deux parties : **Mémoires — Travaux étrangers**, destinées à être, en fin d'année, classées et reliées séparément. Il est servi gratuitement à tous les membres de la Société.

Les personnes étrangères à la Société peuvent s'abonner aux prix suivants :

UN AN : Paris, 30 fr. — Départements, 32 fr. — Union postale, 33 fr

Périodicité bi-mensuelle (5 et 20 de chaque mois).

Les abonnements peuvent être pris aux bureaux de la Société, 8, rue Favart.

PARIS

MASSON ET Cie, EDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, Boulevard Saint-Germain (6e)

1904

JOURNAL DE CHIMIE PHYSIQUE

A la suite d'un arrangement passé avec l'Editeur du « Journal de Chimie physique », le prix de l'abonnement à ce recueil a été réduit de 25 fr. à 22 fr. par volume pour les Membres de la Société Chimique.

Pour être admises au bénéfice de ce prix réduit, les demandes d'abonnement doivent être adressées DIRECTEMENT à l'Administration du « Journal de Chimie physique », 4, rue du Vieux-Collège, à Genève, accompagnées d'un mandat-postal de 22 fr. et d'une bande justificative du « Bulletin de la Société Chimique » de l'année courante.

GRANDS PRIX

PARIS 1889 & 1900

DE LAIRE & Cie

92, Rue Saint-Charles, PARIS

PRODUITS DE CHIMIE ORGANIQUE

USINES

92, Rue Saint-Charles et Quai des Moulineaux, 47

(PARIS) — (ISSY)

INSTRUMENTS DE PRÉCISION EN VERRE

CONSTRUCTEUR

G. BERLEMONT, 11, rue Cujas — Paris.

Chargé des Cours du Travail du Verre à l'École de Physique et de Chimie et à la Faculté des Sciences de Paris.

INSTALLATION TECHNIQUE DE LABORATOIRES SCIENTIFIQUES ET INDUSTRIELS

VERRERIE, TERRE, GRES, PORCELAINE, CHAUFFAGE. Téléphone 301-38

SOMMAIRE DES N°s 16-17

Pages.

...raits des procès-verbaux des séances 945

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

...KER (Eyvind). Sur les butylbenzènes 965
...ANS (P.). Composés iodés obtenus avec la métanitraniline 972
...GNE (Em.). Dosage volumétrique du vanadium et du chrome coexistant en solution 962
... A.) et A. GUYOT. Synthèses dans la série anthracénique 979
... (Charles). Condensation des imines avec les cétones α-éthyléniques 985
... PAILHADE (J. de). Nouvelles recherches sur le philothion 987

EXTRAITS DES MÉMOIRES FRANÇAIS.

...LOT (Daniel). Sur le point de fusion de l'or 992
... Ph.-A.). Nouvelle méthode pour la détermination exacte du poids moléculaire des gaz ...ments; poids atomiques de l'hydrogène, du carbone et de l'azote 992
... Ph.-A.) et Ed. MALLET. Sur les poids atomiques de l'oxygène et de l'hydrogène et sur la ...eur probable d'un rapport atomique 992
...ROD (Adrien) et F.-Louis PERROT. Sur le point de fusion de l'or et la dilatation de quel... gaz entre 0° et 1000° 992

VIENT DE PARAITRE :

La deuxième partie de la table du **Bulletin de la ...ciété chimique** de 1889 à 1898 (1171 pages), rédigée ... Th. SCHNEIDER, ancien Secrétaire de la Rédaction ... *Bulletin de la Société chimique.*

PRIX . . . . . **30 francs**

Pour les deux tables.

En vente chez MASSON ET Cie, Éditeurs.

SUITE DU SOMMAIRE

ANALYSE DES TRAVAUX ÉTRANGERS

Chimie générale.

Pages

DOBBIE (James Johnston), Alexander LAUDER et Charles Kenneth TINKLER. Les énergies relatives des hydrates alcalins et de l'ammoniaque évaluées par leur action sur le catarrhe ... [illegible]
SCHENCK (Rudolph) et E. EICHWALD. Sur les cristaux liquides ... [illegible]
STEELE (Bertram Dillon) et F. M. G. JOHNSON. Les courbes de solubilité des hydrates de sulfate de nickel ... [illegible]

Chimie minérale.

DIVERS (Edwards). Acide peroxylaminesulfonique ... [illegible]
DIVERS (Edwards). La constitution du peroxyde nitrique ... [illegible]
GARBOWSKI (L.). Emploi des polyphénols des acides phénoliques, des aldéhydes et des aldéhydes-phénols pour la préparation des solutions colloïdales d'or, de platine et d'argent ... [illegible]
HAGA (Yamemasa). Peroxylaminesulfonates et hydroxylaminetrisulfonates (sulfazilates et métasulfazilates ... [illegible]

Chimie organique.

ACREE (S. F.). Sur la réduction du triphénylcarbinol et de ses homologues en triphénylméthanes correspondants ... [illegible]
ALWAY (F. J.). Sur les acides nitrosobenzoïques ... [illegible]
APRITZSCH (H.). Préparation de la dibenzylcétone ... [illegible]
BAMBERGER (E.) et F. PYMAN. Sur les éthers o.-hydroxylaminobenzoïques ... [illegible]
BAMBERGER (E.) et A. WETTER. Diazotation du nitrobenzène ... [illegible]
BOWACK (Douglas Anderson) et Arthur LAPWORTH. Dérivés du cyanoacétate de menthyle ... [illegible]
CAIN (John Cannell). Dérivés halogénés du diphényle et du dihydroxydiphényle ... [illegible]
DECKER (H.) et KLAUSRE. Sur les bases papaverinium ... [illegible]
DUNSCHMANN (M.). Sur l'acide anthraquinone-monosulfonique ... [illegible]
EIBNER (A.). Constitution des azoïques mixtes. Sur le phénylméthylpyrazolone-azobenzène de Knorr ... [illegible]

MASSON ET Cie, ÉDITEURS, 120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN, PARIS (6e)

TRAITÉ DE CHIMIE MINÉRALE

PUBLIÉ SOUS LA DIRECTION DE

Henri MOISSAN

Membre de l'Institut

AVEC LA COLLABORATION DE MM.

ALOY, ANDRÉ, ASCOLI, AUGER, BROCHET, CHABRIE, CHARPY,
A. COLSON, COPAUX, DEFACQZ, DE FORCRAND, ENGEL, ÉTARD, FONZES-DIAZON,
H. GAUTIER, GIRAND, HÉBERT, LEBEAU, LE CHATELIER,
G. LEMOINE, LEMOULT, LINDET, MASSOL, METZNER, MONIOTTE, PÉCHARD, SABATIER,
THOMAS, URBAIN, VERNEUIL, VIGOUROUX, VOGT

Secrétaire de la Rédaction : **Marcel GUICHARD**

5 volumes grand in-8° avec figures. . . . . *En souscription :* **125 fr.**

Pour la rapidité de la publication, *chaque volume sera divisé en deux fascicules*, qui paraîtront successivement. — Les souscripteurs paieront en retirant chaque fascicule le prix marqué, mais le dernier fascicule leur sera fourni gratuitement ou à un prix tel qu'ils n'aient, en aucun cas, payé plus de 125 francs pour le total de l'ouvrage.

Les fascicules seront vendus séparément à des prix différents et fixés selon leur importance.

Le fascicule I de chaque volume sera vendu séparément *jusqu'à la publication du fascicule II*. A ce moment les deux fascicules seront réunis, et *seul le volume complet* sera mis en vente. — Néanmoins le fascicule II de chaque volume continuera à être vendu séparément pour permettre aux acheteurs du fascicule I de compléter leur volume.

Viennent de paraître :

TOME I, fascicule 2. — **Métalloïdes** . . . . . 10 fr.
Le volume complet, un vol. grand in-8° avec figures dans le texte . . . . 26 fr.
TOME III, fascicule 2. — **Métaux** . . . . . 12 fr.
Le volume complet, un vol. grand in-8° avec figures dans le texte . . . . 34 fr.

BULLETIN DE LA SOCIETE CHIMIQUE DE PARIS

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE ANNUELLE DU SAMEDI 21 MAI 1904.

Présidence de M. HALLER, *président.*

Comme le Conseil l'a décidé une fois pour toutes, la réunion annuelle de la Société a eu lieu les 20 et 21 mai.

Le succès de ces réunions s'est affirmé à nouveau par un grand nombre de communications et de nombreux auditeurs se pressaient à la Conférence de M. Arrhénius.

Le banquet a réuni 79 adhérents. M. le Président, après avoir constaté le succès de la réunion et la prospérité toujours croissante de la Société, remercie à la fin du banquet M. Arrhénius d'avoir bien voulu accepter l'invitation du Conseil; M. Arrhénius témoigne ensuite de sa reconnaissance au Conseil de la Société chimique pour l'honneur qu'il lui a fait en l'invitant à exposer une partie de ses travaux.

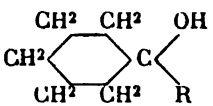
Ont pris part au Banquet : MM. Allain de Canu, Asselin, Arrhénius, Barillet, Buchet, Béhal, Blarez, Boudouard, Bouveault, Brigonnet, Brigonnet fils, Brissonnet, Brochet, Buquet, Berlemont, Blaise, Bullier, Bertrand, Cordier, Chenal, Charabot, Cohen, Dupont (F.), Dupont (J.), Desgrez, Delange, Delépine, Expert-Bezançon, Faure, Fourneau, Ferdinand, Freundler, Frossard, Granger, Guerbet, Gascard, Guntz, Guyot, Hébert, Haller, Kraus, Lauth, Lindet, Lafitte (de), Lafitte (L.), Lecomte, Lerat, Lorilleux, Marquis, March, Masson, Maquenne, Meunier, Moureu, Minguin, Muller, Mailhe, Maillard, Noelting, Nomblot, Olivier, Petit, Poli, Quennessen, Roux, Reyès, Sandoz, Sauvageot, Tanret, Tiffeneau, Thomas, Tassilly, Trillat, Viron, Valeur, Wahl.

M. P.-Th. Muller, après avoir exposé la question des pseudo-acides, montre que pour déceler ces corps il faut l'un des caractères suivants : 1° changement de couleur en passant de l'acide au sel (Hantzsch); 2° chaleur de neutralisation anormale; 3° différence anormale entre les indices de réfraction du sel de soude et de l'acide (méthode différentielle de diagnose). Si deux de ces caractères sont réunis, la pseudo-acidité peut être regardée comme certaine. Ce sont là des conditions *suffisantes*, dans le sens mathématique du mot.

MH. P.-Th. Muller et Ed. Bauer, outre les dérivés oximidés, ont étudié le malonitrile, l'éther malonique, le phénol et les crésols (ainsi que leurs sels de sodium) en solution dans l'alcool absolu. — Tous ces corps sont pseudo-acides au point de vue optique; le phénol présente en outre la chaleur de neutralisation anormale. L'étude physico-chimique de ces substances (et de molécules analogues) sera poursuivie dans diverses directions.

MM. Paul Sabatier et Alph. Mailhe font connaître à la Société les nouveaux alcools préparés dans la série du cyclohexane. Ayant pu disposer de grandes quantités de cyclohexanone et de chlorocyclohexane, ils ont condensé ces deux corps par la méthode de Grignard, soit avec les dérivés halogénés gras ou aromatiques, soit avec les aldéhydes grasses ou aromatiques.

Avec la cyclohexanone et les dérivés organomagnésiens de formule R-Mg-Cl, ils ont obtenu des alcools tertiaires répondant à la formule générale



Ces alcools, pour la plupart cristallisés, se déshydratent facilement sous l'influence du $ZnCl^2$ fondu, et fournissent les carbures éthyléniques correspondants.

Avec le chlorocyclohexylmagnésium condensé avec les diverses aldéhydes grasses ou aromatiques ils ont obtenu des alcools primaires, secondaires et tertiaires, notamment le cyclohexylcarbinol bouillant à 183°, identique à celui que Zélinsky a décrit, et dont le carbure, le méthylcyclohexène, bout à 105° sous 760 mm., le dicyclohexylcarbinol solide, fondant à 52°, bout à 166° sous 20 mm., avec lequel ils ont obtenu le carbure éthylénique correspondant, bouillant à 133° sous 20 mm. et l'acétone (dicyclohexylcétone,

bouillant à 159° sous 20 mm.; l'isobutylcyclohexylcarbinol, le phénylcyclohexylcarbinol et la cétone correspondante, l'isopropylcyclohexylcarbinol, etc., et leurs carbures éthyléniques.

Les auteurs annoncent qu'ils poursuivent la synthèse d'alcools similaires.

SÉANCE DU VENDREDI 22 JUILLET 1904.

Présidence de M. HALLER, *vice-président.*

Le procès-verbal est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres non résidents :

M. KUFFLER, chimiste à Gyor (Hongrie);

M. HÉRISSON, directeur de la manufacture nationale des poudres et salpêtres à Toulouse, présenté par MM. SURRE et SABATIER ;

M. ADLER (Joseph), pharmacien de 1re classe, 39, rue des Ecoles, présenté par MM. DESGREZ et BÉHAL.

La Société a reçu pour la bibliothèque :

La *Revue générale de chimie pure et appliquée*, de Jaubert,

Les *Annales de la brasserie et de la distillerie*, de Fernbach;

La *Revue médico-pharmaceutique*, de Pierre Apéry;

Los *Anales de la Sociedad española de física y química* (année 1903 et tomes parus depuis 1904);

Proceedings of the American Academy of Artsand Sciences, juin 1904.

M. TASSILLY fait hommage d'un opuscule intitulé : *Etude des propriétés physiques des alliages métalliques.*

M. RENGADE a déposé un pli cacheté à la date du 21 juillet 1904.

M. BOUGAULT a déposé un pli cacheté à la date du 22 juillet 1904.

MM. HALLER et MARCH ont déposé un pli cacheté à la date du 22 juillet 1904.

M. HALLER a déposé un pli cacheté à la date du 22 juillet 1904.

M. GENVRESSE a déposé un pli cacheté à la date du 22 juillet 1904.

MM. Ch. MOUREU et M. BRACHIN ont condensé quelques acétones acétyléniques avec les alcools et les phénols. Ils ont obtenu ainsi

des acétones éthyléniques β-oxyalcoylées et β-oxyphénolées. Ce sont des composés énoliques qui s'hydrolysent sous l'action des acides étendus, avec formation de dicétones β.

Les mêmes acétones éthyléniques, traitées par l'hydroxylamine, fournissent non des oximes, mais des isoxazols. De même, sous l'action de l'hydrazine, elles fournissent non des hydrazones, mais des pyrazols. Ces isoxazols et ces pyrazols sont identiques à ceux qui résultent de l'action de l'hydroxylamine et de l'hydrazine sur les acétones acétyléniques correspondantes.

MM. L.-J. Simon et A. Conduché ont poursuivi l'action de l'éther oxalacétique sur les aldéhydes en présence des amines primaires. Avec les amines grasses (méthylamine et allylamine) et avec le benzylamine tout se passe comme avec l'ammoniaque.

Avec l'aniline et l'aldéhyde benzoïque on obtient une cétopyrrolidone qui ne diffère de celle qu'on obtient avec l'ammoniaque que par l'estimation des propriétés acides ; elle a pu cependant être titrée alcalimétriquement ; on a préparé et analysé ses sels (potassium, baryum, cuivre, argent) ; elle colore en rouge le chlorure ferrique alcoolique.

Le même produit s'obtient également en partant de la benzylidène-aniline à froid en solution alcoolique ou éthérée ; il avait d'ailleurs été obtenu par R. Schiff et Bertini (*D. ch. G.*, 1897, t. **30**, p. 602-604).

Ces savants qui ont isolé le produit d'addition de la benzylidène-aniline avec l'éther acétylacétique avaient, cherché, sans y réussir, à isoler la combinaison correspondante avec l'éther oxalacétique (I)

(I) $CO^2C^2H^5\text{-}CH\text{-}CO\text{-}CO^2C^2H^5$ / $C^6H^5\text{-}CH\text{-}NH\text{-}C^6H^5$ — $CO^2C^2H^5\text{-}CH\text{—}CO$ / $C^6H^5\text{-}CH\quad CO$ \ / NC^6H^5 (II)

qu'ils supposent être l'intermédiaire de la formation du dérivé cyclique (II). Avec le β-naphtylamine et l'aldéhyde benzoïque, ils ont obtenu une substance impure (jaune, fondant à 142-143°) qu'ils considèrent comme appartenant au type (II).

En réalité, ces messieurs sont passés à côté du type de combinaison qu'ils cherchaient.

Le produit prépondérant de l'action de l'éther oxalacétique sur la β-naphtylamine en présence d'aldéhyde benzoïque ou, ce qui

revient au même, sur la benzylidène-β-naphtylamine est le produit d'addition qu'ils cherchaient

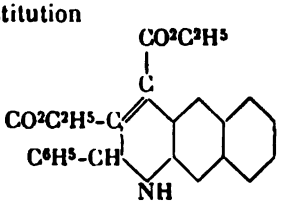
(I) $CO^2C^2H^5\text{-}CH\text{-}CO\text{-}CO^2C^6H^5$
$C^6H^5\text{-}CH\text{-}NH\text{-}C^{10}H^7$

C'est un corps blanc, cristallisé en aiguilles fondant à 162°.

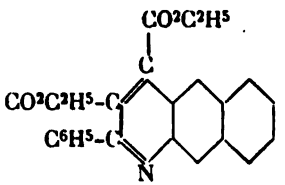
Sous différentes actions ce corps se transforme en un corps jaune ou rouge orange cristallisé en tables rectangulaires fondant à 146°.

Enfin, à côté de ces deux substances, on peut en isoler une troisième fondant à 128°, blanche et cristallisée en aiguilles comme la première, et ne différant de la seconde que par deux atomes d'hydrogène en moins.

Ces deux substances doivent être considérées comme ayant la constitution



(II).



(III).

La substance jaune orangé (II) s'obtient par l'action de l'acide sulfurique concentré sur la première et en diffère par une molécule d'eau en moins; traitée par l'acide chromique en solution acétique, elle fournit avec un excellent rendement la troisième (III); traitée par la potasse alcoolique, elle a fourni une phénylnaphtoquinoléine qui a été identifiée avec la base connue (f. 189°) tandis que dans les mêmes conditions la substance fondant à 128° (III) a donné l'acide correspondant, remarquable par son insolubilité dans l'eau et l'alcool bouillants (f. 215°).

Les trois substances obtenues n'ont plus aucune propriété acide et ne colorent plus le chlorure ferrique.

Examinées au même point de vue, les aldéhydes anisique et m.-nitrobenzoïque ont également fourni les dérivés d'addition du type I; le pipéronal est la seule adéhyde qui nous ait donné un dérivé de la cétopyrrolidone.

M. Granger décrit au nom de M. de Schulten et au sien quelques iodates de cuivre obtenus à l'état de cristaux suffisamment parfaits pour en permettre l'étude complète cristallographique. En

précipitant une solution étendue de sulfate de cuivre faiblement acide par un iodate alcalin, en opérant à chaud et fort lentement, on obtient un iodate basique monohydraté. L'expérience répétée avec une solution plus acide donne alors des cristaux d'iodate neutre monohydraté. Enfin en concentrant une solution nitrique d'iodate de cuivre on voit se déposer des cristaux d'iodate neutre anhydre.

M. Moureu présente une note de M. Ronceray sur l'erythrine.

M. Georges Viard a préparé et analysé les homologues formique, propionique et butyrique du vert de Schweinfurt; il a reconnu que leur constitution était semblable à celle de ce produit.

M. l'abbé Hamonet expose qu'il a fait réagir les éthers méthyliques bromés $BrCH^2OR$ sur les dérivés magnésiens de l'iodométhyline triméthylénique ($CH^3O(CH^2)^3MgI$) de l'iodoamyline triméthylénique ($C^5H^{11}O(CH^2)^3MgI$) de l'iodoamyline et de la bromoamyline tétraméthylénique ($C^5H^{11}O(CH^2)^4MgX$), et qu'il a obtenu les diéthers correspondants :

$$RO(CH^2)^nMgX + XCH^2OR = MgX^2 + RO(CH^2)^{n+1}OR.$$

Il a pu passer ainsi de la série triméthylénique à la série tétraméthylénique et de celle-ci à la série pentaméthylénique.

Comme de ces diéthers oxydes biprimaires on peut par HBr obtenir les composés dissymétriques $RO(CH^2)^nBr$ capables de fournir des dérivés magnésiens, cette méthode permettra de passer d'un diéther oxyde à son homologue supérieur et aux dérivés que celui-ci pourra fournir.

M, Hamonet a appliqué cette méthode à la préparation du glycol pentaméthylénique et de ses dérivés. La diamyline pentaméthylénique $C^5H^{11}O(CH^2)^5OC^5H^{11}$ bout à 276-277°; $D_{18} = 0,844$. Par HBr elle a donné le bromoamyline dissymétrique $C^5H^{11}O(CH^2)^5Br$ liquide qui bout à 130-131° sous la pression de 20 mm. et le dibromopentane $Br(CH^2)^5Br$ liquide qui bout à 221° et non à 208-211° comme l'a publié M. Demjanow. Par HI elle a donné le diiodopentane liquide bouillant à 149° sous la pression de 20 mm. Ce corps donne par refroidissement des cristaux qui fondent à + 9°.

La diacétine pentaméthylénique obtenue par l'action du dibromopentane sur l'acétate d'argent est un liquide épais bouillant à 241°; $D_{18} = 1,021$.

Le glycol pentaméthylénique est un liquide épais bouillant à 238-239°; $D_{18} = 0,994$.

La constitution de ces composés a été déterminée par la transformation du diiodopentane en nitrile pimélique $NC(CH^2)^5CN$, liquide bouillant à 175-176° sous la pression de 14 mm. et de celui-ci en acide pimélique $CO^2H(CH^2)^5CO^2H$ fondant à 103°.

Société chimique de Paris. — Section de Lyon.

SÉANCE DU 8 JUILLET 1904.

Présidence de M. BARBIER.

MM. Ph. BARBIER et V. GRIGNARD, pour continuer leurs recherches sur le pinène, se sont adressés au monochlorhydrate liquide que l'on peut obtenir très sensiblement exempt de son isomère solide. Ce chlorhydrate liquide fournit un magnésien qui a été soumis respectivement à l'action de O et de CO^2. L'oxydation conduit à un alcool $C^{10}H^{18}O$, liquide peu visqueux, d'odeur camphrée, qui bout à 88-90° sous 16 mm. et à 199-201° sous 752 mm., et qui n'a pas cristallisé à — 15°. Il retient une trace de bornéol provenant d'une petite quantité de chlorhydrate solide. Il a présenté les constantes suivantes : $d_0 = 0,9580$; $d^4_{16,4} = 0,9447$; $n_D = 1,47460$.

Il donne une phényluréthane fusible à 111-112°. L'action de CO^2 a fourni un acide $C^{11}H^{18}O^2$, également liquide, visqueux comme la glycérine et bouillant à 152-154° sous 16 mm. Il est accompagné d'une faible quantité de l'acide cristallisé dérivé du chlorhydrate solide et déjà préparé par Houben.

Comme produits accessoires de ces opérations on trouve une notable quantité de terpènes di- et tétratomiques, non encore étudiés, mais qui ne paraissent pas contenir de camphène. A côté, les auteurs ont pu isoler une faible proportion d'un hydrocarbure $C^{10}H^{16}$, ne fixant pas Br et bouillant à 152-155°; $d_0 = 0,8534$; $d^4_{17} = 0,8339$; $n_D = 1,45186$.

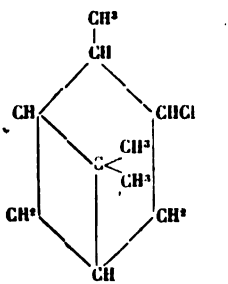
Les produits supérieurs sont uniquement constitués par un hydrocarbure $C^{20}H^{34}$, liquide peu visqueux, faiblement odorant, bouillant à 183-185° (corr.) sous 16 mm. et à 327° (non corr.) sous 750 mm.; $d_0 = 0,9704$; $d^4_{15,5} = 0,9604$; $n_D = 1,51218$.

Pour pouvoir discuter la constitution des corps précédents, il était important de vérifier si l'acide dérivé du chlorhydrate solide

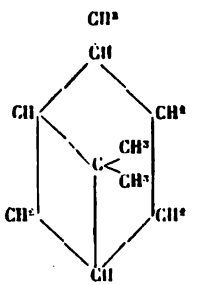
de pinène, préparé par Houben, était identique à l'acide camphane carbonique obtenu par Zelinsky au départ de l'iodure de bornyle.

Les données fournies, il y a deux ans, par ces auteurs étant insuffisantes pour faire cette comparaison, MM. Ph. Barbier et V. Grignard ont préparé à nouveau l'acide de Houben; ils l'ont obtenu bouillant à 157-158° sous 16 mm. et cristallisant dans l'alcool méthylique aqueux en fines aiguilles fusibles à 76-78°, c'est-à-dire seulement quelques degrés plus haut que l'acide de Zelinsky (69-71°). Il y a donc très probablement identité entre les deux acides, ce qui était d'ailleurs à prévoir d'après les résultats de l'oxydation du magnésien du chlorhydrate solide de pinène qui donne du bornéol, comme les auteurs l'ont montré; il sera cependant nécessaire d'examiner de plus près cette question.

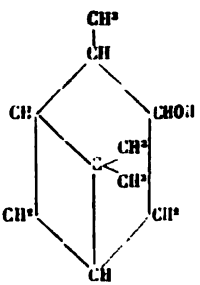
En admettant cette identité et en partant de la formule actuellement admise pour le chlorhydrate solide de pinène, MM. Ph. Barbier et V. Grignard pensent que dans les corps qu'ils ont obtenus l'enchaînement du pinène est conservé et proposent provisoirement pour eux les noms et formules suivants :



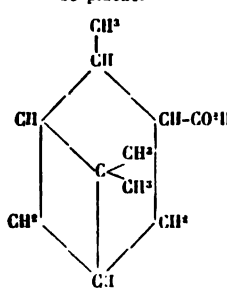
Chlorhydrate liquide de pinène.



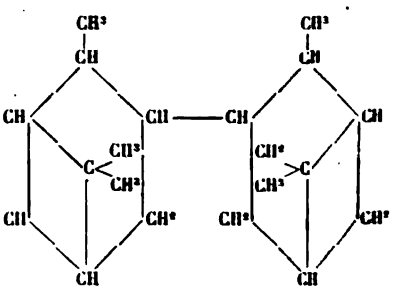
Pinane.



Pinanol.



Acide pinane carbonique.



Dipinane.

Des recherches sont d'ailleurs commencées pour confirmer ces constitutions.

M. Ch. Mayer a reconnu, qu'en modifiant notablement le mode opératoire employé par Schiff, Gigli, Bertini, E. Francis, pour condenser la benzylidène-aniline avec les éthers des acides cétoniques ou les cétones renfermant un CH^2 situé entre un phényle et le groupement CO, il était possible de condenser la diméthylcétone avec la benzylidène-aniline. Tandis que les auteurs précédents avaient obtenu de simples produits d'addition, M. Mayer a réalisé des condensations plus complexes.

Des quantités équimoléculaires de benzylidène-aniline et d'acétone dissoutes dans l'alcool laissent déposer au bout de quelques jours un magma cristallin qui, recristallisé dans l'alcool, donne de petites aiguilles incolores fondant à 205°, et répondant à la formule $C^{23}H^{21}ON$.

En opérant en liqueur alcoolique, ce corps donne une oxime peu soluble dans l'alcool.

Petits cristaux blancs, brillants, fondant à 220-221° et répondant à la formule $C^{23}H^{22}ON^2$.

La fonction cétone ne réagit pas sous sa forme énolique et le corps ne renferme plus de groupement $CO.CH^3$, car il ne fournit pas d'iodoforme.

Chauffé avec la poudre de zinc, il distille un liquide légèrement coloré en brun, duquel cristallisent de longues aiguilles incolores fondant à 106-107°.

Pour expliquer ces faits, l'auteur suppose, que la réaction a lieu en deux phases. Dans la première phase, il se produit sans doute comme dans les réactions de Schiff et de Francis une espèce d'aldolisation :

$$C^6H^5\text{-}CH\text{=}N\text{-}C^6H^5 + CH^3CO\text{-}CH^3 = \begin{matrix} C^6H^5\text{-}CH\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}CH^3 \\ | \\ NH\text{-}C^6H^5 \end{matrix}.$$

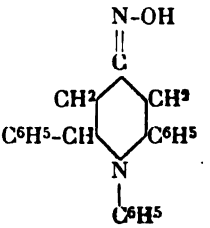
Dans la deuxième phase ce produit réagit sur une nouvelle molécule de benzylidène-aniline avec élimination d'aniline :

$$\begin{matrix} C^6H^5\text{-}CH\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}CH^3 \\ | \\ NH\text{-}C^6H^5 \end{matrix} + C^6H^5\text{-}CH\text{=}NH\text{-}C^6H^5$$

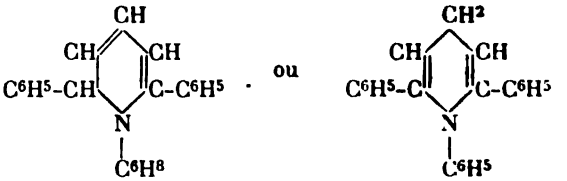
$$\text{---} \quad \begin{matrix} C^6H^5\text{-}CH\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}CH\text{-}C^6H^5 \\ | \qquad\qquad\qquad | \\ NH\text{-}C^6H^5 \qquad\quad NH\text{-}C^6H^5 \end{matrix}$$

$$= C^6H^5\text{-}NH^2 + \begin{matrix} & & CO & & \\ & CH^2 & & CH^2 & \\ C^6H^5\text{-}CH & & & & CH\text{-}C^6H^5 \\ & & N & & \\ & & | & & \\ & & C^6H^5 & & \end{matrix}$$

En admettant ceci, l'oxime aurait pour formule :



et le produit de réduction par la poudre de zinc :



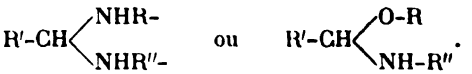
En condensant l'acétone et la benzylidène-aniline en liqueur acétique, M. Mayer a obtenu une réaction différente de la précédente.

En remplaçant l'acétone par des aldéhydes, il a obtenu également des produits de condensation, mais sans élimination d'aniline.

Ainsi avec l'aldéhyde isobutylique, il a obtenu d'abord un dépôt de cristaux blancs, fondant à 163-164°, puis ensuite de petites lamelles incolores, fondant à 108°.

Il poursuit l'étude de ces corps.

M. Ch. Mayer, au cours de recherches sur la condensation des amines R-NH^2 ou des phénols R-OH avec les amines R'-CH=N-R'', en vue d'obtenir les composés :

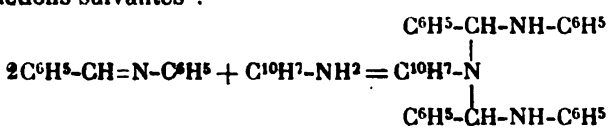


a observé dans quelques cas des réactions complexes, quand on dissout à froid dans l'acide acétique cristallisable 1 molécule de certaines amines ou de certains phénols et 2 molécules de benzylidène-aniline.

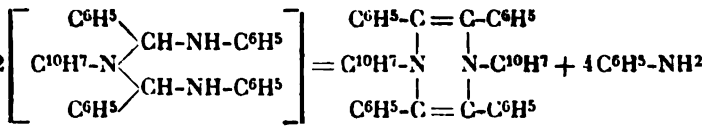
Avec l'α-naphtylamine, il a obtenu au bout de quelques jours des cristaux jaunes fondant à 223° avec élimination d'une forte proportion d'aniline. Ce corps répond à la formule $C^{48}H^{34}N^2$, la

formule plus simple $C^{24}H^{17}N$ ne lui ayant pas permis d'expliquer la réaction, les propriétés du corps, et le fait que l'azote est tertiaire, puisque l'on n'obtient pas de dérivé benzoylé.

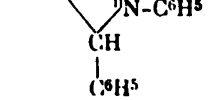
Pour expliquer la formation du corps $C^{48}H^{34}N^2$ l'auteur suppose les réactions suivantes :



Puis



Avec l'α-naphtol, il se dépose également des cristaux jaune orangé, fondant à 258°, et de la formule $C^{30}H^{23}ON$. Ce corps paraît identique à un corps obtenu par Betti en condensant un mélange d'α-naphtol, benzaldéhyde et aniline, et, qu'il considère comme de la diphényldéhydronaphtométoxazine :



M. Frehse donne l'analyse d'un acide oxalique commercial falsifié avec 15 0/0 de chlorure de sodium. Cet acide oxalique présente la propriété, lorsqu'il est traité par l'eau, de se dissoudre d'abord et de donner ensuite un abondant précipité cristallin qui est constitué par de l'oxalate de sodium. L'acide oxalique déplace donc dans ce cas l'acide chlorhydrique.

L'acide oxalique donne également un précipité avec les chlorures de potassium, d'ammonium, avec les azotates de potassium, de sodium, avec le sulfate de sodium.

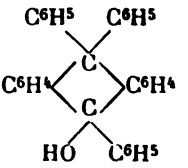
Société chimique de Paris. — Section de Nancy.

SÉANCE DU 11 JUILLET 1904.

Présidence de M. GUNTZ, *président.*

MM. HALLER et GUYOT, poursuivant leurs recherches sur les dérivés γ-phénylés du dihydrure d'anthracène, décrivent les composés suivants :

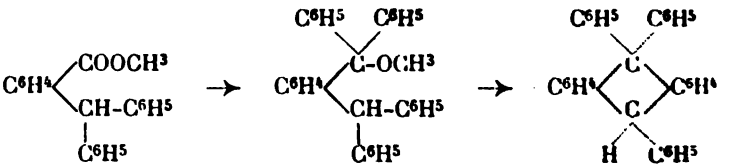
1° Le dihydrure d'anthracène-γ-triphénylé-γ-hydroxylé (F. 200°)



obtenu par condensation du bromure de phényl-magnésium avec la diphénylanthrone ;

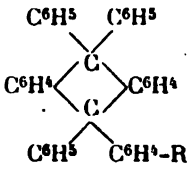
2° Les dihydrures d'anthracène-γ-triphénylés-γ-méthoxylés (F. 218-219°) γ-éthoxylés (F. vers 250°) obtenus par éthérification directe du produit précédent au sein des alcools correspondants, en présence d'une trace d'acide chlorhydrique ;

3° Le dihydrure d'anthracène-γ-triphénylé (F. 220°) préparé soit par réduction des trois composés précédents par le zinc et l'acide acétique, soit encore par l'action du bromure de phényl-magnésium sur le triphénylméthane-o.-carbonate de méthyle (F. 98) et condensation du produit intermédiaire formé :



4° Les produits de condensation du dihydrure d'anthracène-γ-triphénylé-γ-hydroxylé avec le phénol (F. vers 308°), l'aniline (F. vers 320°), et la diméthylaniline (F. vers 285°).

Ces produits, qui répondent à la formule générale :



[où R=OH, NH^2, $N(CH^3)^2$] sont les premiers représentants du dihydrure d'anthracène tétraphénylé. — Les auteurs se proposent de poursuivre ces recherches.

MM. E. E. Blaise et A. Courtot. — *Sur la constitution de l'acide diméthylvinylacétique.*

Cet acide a été obtenu en petite quantité par M. Bouveault qui le dénomma acide diméthylisocrotonique. Plus tard M. E. E. Blaise obtint ce même produit en quantité notable. D'autre part M. W. H. Perkin (*Chem. Soc.*, 1902) annonça avoir préparé l'acide diméthylvinylacétique par une méthode toute différente. Une notable différence des points d'ébullition nous amena à penser que ces produits n'étaient pas identiques et à en rechercher la constitution. Pour cela nous avons préparé l'acide de M. E. E. Blaise (Eb. 185°) nous avons également préparé celui de M. Perkin par distillation sèche de l'acide diméthyl-glutaconique (Eb. 207°). L'action de l'acide sulfurique sur ces deux acides est différente, il hydrate le premier en donnant l'acide triméthyl-hydracrylique et donne avec le second une lactone (Eb. 194°. F. 6°). Ces deux acides sont donc différents et nous pensâmes que l'acide de M. Perkin pouvait être l'acide pyrotérébique et la lactone qui en dérive l'isocaprolactone.

Pour vérifier cette hypothèse nous avons préparé de l'acide pyrotérébique et en avons fait le sel de Ca, la phénylhydrazide et l'anilide que nous avons comparés aux dérivés correspondants de l'acide de M. Perkin. Le sel de Ca des deux acides cristallise avec trois molécules d'eau dont deux s'éliminent à 100°, la troisième à 120°. Les deux phénylhydrazides et leur mélange fondent à 105-106°. Les deux anilides et leur mélange fondent à 106°.

Cette anilide avait été préparée par M. Giacomo (*Gazz. chim. ital.*, 1891) en partant de l'acide térébique, le point de fusion indiqué est 153-154°. Nous avons répété l'expérience et avons obtenu un mélange de différents corps : acide térébique, anilide

térébique et anilide pyrotérébique identique à celle obtenue directement, corps que cet auteur semble n'avoir point séparés.

Ayant ainsi montré la constitution de l'acide de M. Perkin, nous avons établi celle de l'acide de M. Blaise. Elle résulte de ce fait que, par oxydation avec MnO^4K à 5 0/0, à température ordinaire, on obtient, avec un rendement presque théorique, de l'acide diméthylmalonique. Elle résulte également de ce que cet acide fixe molécule à molécule HI, l'atome d'I se fixant en β par rapport au carboxyle; d'autre part l'acide triméthylhydracrylique par action d'HI donne un acide iodé identique au précédent (F. 44°). L'acide de M. Perkin est donc l'acide pyrotérébique, celui de M. Blaise l'acide diméthylvinylacétique.

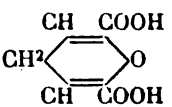
Nous nous proposons de continuer l'étude des acides non saturés βγ possédant en α un carbone tertiaire.

MM. E. E. Blaise et H. Gault. — *Recherches dans la série du pyrane.*

L'éther oxalacétique condensé avec les aldéhydes donne naissance, par saponification ultérieure, à des acides bibasiques 1.7-dicétoniques 2.6.

Nous avons, en particulier, étudié l'acide dioxopimélique $COOH\text{-}CO\text{-}(CH^2)^3\text{-}CO\text{-}COOH$, provenant de la condensation de deux molécules d'éther oxalacétique avec une molécule d'aldéhyde formique.

Une des propriétés les plus intéressantes de cet acide est de se laisser déshydrater dans des conditions convenables. Il donne, par élimination d'une molécule d'eau, un acide bibasique dérivant immédiatement du pyrane et possédant la formule suivante :



Nous avons entrepris l'étude de cet acide pyranedicarbonique et nous nous proposons d'étendre nos recherches aux produits de condensation des éthers oxalacétiques avec les différentes aldéhydes, en passant successivement aux acides bibasiques dicétoniques et aux dérivés pyraniques correspondants.

MM. E. E. Blaise et A. Luttringer. — *Sur la migration de la liaison éthylénique des acides α-alcoylacryliques.*

En condensant les éthers α-bromés de formule $R\text{-}CHBr\text{-}COOC^2H^5$ avec le trioxyméthylène en présence de Zn et décomposant le pro-

duit par l'eau, on obtient les éthers α-alcoylhydracryliques, qui, déshydratés, donnent des éthers α-alcoylacryliques :

$$CH^2OH-\overset{\overset{\displaystyle R}{|}}{C}H-COOC^2H^5 = H^2O + CH^2=\overset{\overset{\displaystyle R}{|}}{C}-COOC^2H^5.$$

Nous avons étudié l'action de l'acide sulfurique sur les acides α-alcoylacryliques. Suivant la valeur du radical R, on obtient des produits différents.

L'acide α-éthylacrylique nous a donné de l'acide tiglique isomère et de la 2-butanone.

Avec l'acide α-butylacrylique, il y a formation de 2-hexanone et de αγ-méthyléthylbutyrolactone :

$$\begin{array}{l} CH^3-CH-CH^2-CH-CH^2-CH^3 \\ \quad\;\; | \qquad\qquad\;\; | \\ \quad\;\; CO\text{———}O \end{array},$$

identique à celle que nous avons préparée par réduction de l'acide cétonique résultant de la saponification de l'α-méthyl-α'-propionylsuccinate d'éthyle.

Le mécanisme de la transposition de la liaison éthylénique sous l'influence de l'acide sulfurique, inverse de celle qui se produit par l'action des alcalis, a lieu vraisemblablement par hydratations et déshydratations successives, les cétones qui prennent naissance dans la réaction, résultant sans aucun doute de la décomposition de l'α-oxyacide intermédiaire.

L'action de l'acide sulfurique ne permet donc pas de différencier avec certitude les acides non saturés βγ des acides non saturés αβ, puisque ces derniers peuvent donner également des γ-lactones par isomérisation sous l'influence de l'acide sulfurique.

P. Th. Muller et Ed. Bauer ont déduit des expériences de Zavidski (*D. ch. G.*, 1904, t. 37, p. 2293) que l'acide cacodylique considéré comme une base doit donner avec une quantité équivalente d'acide chlorhydrique une absorption de chaleur de $0^{cal},7$. Les calculs portent sur les coefficients d'affinité de la base cacodylique, à 0 et à 25°, et sur le degré d'hydrolyse de son chlorhydrate. L'expérience thermochimique directe a effectivement donné une absorption de chaleur de $0^{cal},53$, moyenne de deux expériences concordantes.

M. Arth, en étudiant des houilles à gaz de la Bavière rhénane, a constaté que ces combustibles sont en dehors des limites de la courbe établie par M. Goutal pour le calcul du pouvoir calorifique. En prolongeant le dernier élément de cette courbe vers les quan-

tités croissantes de matière volatile, on n'obtient que des résultats peu satisfaisants. Les houilles dont il s'agit étant de très belle qualité, le fait a paru digne d'être signalé. Cette étude doit d'ailleurs être complétée prochainement.

M. Guntz et Rœderer communiquent le résultat de leurs recherches sur la centrifugation, et notamment les résultats obtenus avec les amalgames métalliques. Les amalgames stables comme ceux de sodium et de baryum, etc. perdent du mercure et donnent à la limite les composés $Hg^{4}Na$, $Hg^{11}Ba$. L'amalgame de fer semble perdre son mercure, sans donner naissance à un composé défini, même avec des vitesses de 4,000 tours à la minute de la centrifugeuse.

MM. Blaise et Houillon, au cours d'une étude sur les acides bibasiques supérieurs, ont réduit l'éther azélaïque par la méthode de MM. Bouveault et Blanc. Ils ont obtenu le nonanediol 1.9, qui fond à 45° et bout à 162-163° sous 10 mm. Son éther diacétique bout à 176-177° sous 19 mm. et son éther dibenzoïque fond à 31-35°. Le dibromononane 1.9 bout à 166-168° sous 19-20 mm. Par action du malonate d'éthyle sodé sur le bromure, on obtient un acide tétracarboxylé qui cristallise avec 2 mol. d'eau et fond anhydre à 112-113°. L'acide tridécanedioïque correspondant fond à 113-114° et son éther diéthylique bout à 210-212° sous 20 mm. La réaction donne également l'acide éthoxyundécanoïque qui fond à 42-43° et dont l'éther éthylique bout à 179-180° sous 20 mm., ainsi que le diéthoxyundécane 1.11 qui bout à 144-146° sous 21 mm. L'action de l'isocyanate o.-phényle sur le dérivé organo-magnésien correspondant au dibromononane 1.9 conduit au dianilide de l'acide undécanedioïque. Cet acide fond à 109°.

Ces recherches sont poursuivies.

Société chimique de Paris. — Section de Toulouse.

SÉANCE DU 1er JUILLET 1904.

Présidence de M. Surre, *président.*

M. de Rey-Pailhade fait une communication sur les nouvelles recherches qu'il a effectuées sur le philothion. Le mémoire paraîtra *in extenso* dans le *Bulletin de la Société.*

MM. Paul Sabatier et Alph. Mailhe ont poursuivi la synthèse de nouveaux alcools dans la série du cyclohexane, par l'action d'aldéhydes ou de cétones sur le chlorure de cyclohexylmagnésium. A côté des alcools déjà obtenus indiqués le 29 avril 1904 (*Bull.*, p. 710), ils ont obtenu à partir de l'aldéhyde isovalérique le cyclohexylisobutylcarbinol $C^6H^{11}CHOHCH^2.CH(CH^3)^2$, liquide d'odeur agréable à pointe de verveine qui bout à 123° sous 20 mm.; $d_0^0 = 0{,}916$. Son acétone bout à 114° sous 20 mm., et possède une odeur de banane. Il fournit un carbure éthylénique bouillant à 95° sous 20 mm.; $d_0^0 = 0{,}845$.

De même l'acétophénone a fourni le méthylphénylcyclohexylcarbinol $C^6H^{11}.COH<^{CH^3}_{C^6H^5}$ liquide à odeur de fleurs de genêts, qui bout à 168° sous 20 mm. Le carbure éthylénique bout à 159° sous 36 mm. et à 260° sous 755 mm.

Le trioxyméthylène réagit lentement sur le chlorure de cyclohexylmagnésium en donnant le méthylalcyclohexane $CH^2OH.C^6H^{11}$ déjà obtenu de cette manière par Zelinski. C'est un liquide incolore bouillant à 181° sous 760 mm.; d_0^0 0,944. Par le chlorure de il fournit un carbure éthylénique bouillant à 105°, différent de celui qui a fourni le méthylcyclohexylcarbinol.

Par action du formiate d'éthyle sur le chlorure de cyclohexylmagnesium les auteurs ont préparé le dicyclohexylcarbinol en aiguilles cristaux d'odeur fruitée fondant à 62°, bouillant à 166°, sous 20 mm. La cétone correspondante bout à 159° sous 20 mm; le carbure éthylénique qu'il donne par déshydratation bout à 163° sous 20 mm.; sa densité est $d_0^0 = 0{,}919$.

En faisant agir l'orthoformiate d'éthyle selon la méthode Tschitschibabin-Bodroux ils ont obtenu l'acétal $C^6H^{11}CH(OC^2H^5)^2$, liquide d'odeur peu agréable bouillant à 109° sous 20 mm., qui par saponification avec SO^4H^2 dilué fournit facilement le méthylalcyclohexane $C^6H^{11}COH$, liquide d'odeur intense bouillant à 155° sous 760 mm.

MM. Sabatier et Mailhe ont cherché à atteindre le tricyclohexylcarbinol par diverses voies : l'action de $COCl^2$ sur le chlorure de cyclohexylmagnésium a fourni seulement du dicyclohexylcarbinol. La hexcyclohexylcétone sur le même composé organomagnésien n'a simplement régénéré du dicyclohexylcarbinol avec formation secondaire de carbure éthylénique.

M. Nicolas expose au nom de MM. Nicolas et Delaud un nouvel appareil à dosage d'azote dont on trouvera la description détaillée dans le mémoire envoyé au *Bulletin*.

La Section procède au renouvellement du Bureau pour l'année 1904-1905. Sont nommés :

Président : M. JOB.
Vice-présidents : MM. SABATIER et de REY-PAILHADE.
Secrétaire : M. MAILHE.
Trésorier : M. HEMMER.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 178. — Dosage volumétrique du vanadium et du chrome coexistant en solution; par M. Em. CAMPAGNE.

La séparation quantitative du vanadium et du chrome est très difficile en raison des nombreuses propriétés communes de ces deux éléments. Les méthodes de dosage proposées jusqu'ici ont été récemment l'objet d'une note de M. Nicolardot (1) qui a indiqué un procédé basé sur la séparation du chrome à l'état de chlorure de chromyle très volatil.

Toutes ces méthodes présentent le défaut d'exiger une séparation effective des deux éléments avant tout dosage proprement dit. Cette séparation ne pouvant être réalisée qu'à la suite de manipulations forcément longues et délicates les méthodes basées sur ce principe ne nous semblent pas répondre aux exigences des procédés de contrôle employés dans les laboratoires industriels.

Le rapprochement de certaines réactions connues nous a amené à réaliser un procédé de dosage volumétrique de ces métaux qui a l'avantage de ne pas nécessiter cette séparation préalable et d'être applicable même en présence de petites quantités de métaux étrangers.

Cette méthode de dosage est d'ailleurs intimement liée au procédé de dosage du vanadium que nous avons décrit récemment (2); elle peut être appliquée aux minerais vanadifères et aux alliages ferro-métalliques.

Pour déceler le chrome en présence du vanadium on fond quelques grammes de minerai (ou d'oxydes provenant de la calcination

(1) *Comptes rendus* 1904, t. **138**, p. 810.
(2) *Comptes rendus*, 1903, t. **137**, p. 570.

modérée des azotates obtenus en attaquant l'alliage par l'acide azotique) avec un mélange d'azotate et de carbonate de soude à parties égales.

On reprend la masse par l'eau; les oxydes métalliques, celui de fer entre autres, restent insolubles et la liqueur renferme le vanadium et le chrome sous forme de vanadate et de chromate. On l'acidule par l'acide sulfurique et on prélève quelques centimètres cubes que l'on agite dans un tube à essais avec un peu d'eau oxygénée et d'éther. Si l'on se trouve en présence des deux métaux la liqueur aqueuse prend une coloration rouge sang (vanadium), et la liqueur éthérée une coloration bleue très intense mais fugitive (chrome). Dans le cas contraire on n'observe que l'une ou l'autre de ces réactions.

Dosage successif du vanadium et du chrome.

S'il s'agit d'un alliage métallique (ferrochromovanadium) on l'attaque par l'acide azotique, calcine légèrement les azotates pour obtenir les oxydes correspondants que l'on dissout dans l'acide chlorhydrique concentré. La proportion de fer étant généralement considérable, on l'élimine par le procédé de Rothe (traitement des chlorures par l'éther). En ce qui concerne le mode d'attaque et la façon d'opérer, nous renvoyons à notre note antérieure déjà citée.

La liqueur aqueuse que l'on obtient par ce traitement renferme tout le chrome et le vanadium que contenait l'alliage ou le minerai et en outre de petites quantités de chlorure ferrique. Cette solution de chlorures est évaporée à plusieurs reprises en présence d'un grand excès d'acide chlorhydrique concentré de façon à amener le vanadium à l'état d'oxychlorure $VOCl^3$ et le chrome à l'état de chlorure Cr^2Cl^6. Si la liqueur primitive était un mélange de chromate et de vanadate, la réduction se conduirait exactement de la même manière; pour que cette réduction soit complète il est important que la liqueur ne renferme pas d'acide sulfurique libre.

Après réduction, la liqueur est additionnée de 10 cc. d'acide sulfurique pur et évaporée au bain de sable jusqu'à apparition de fumées blanches. On obtient ainsi du sulfate de chrome $Cr^2(SO^4)^3$ et du sulfate de divanadyle bleu $V^2O^2(SO^4)^2$.

Le dosage du vanadium est basé sur ce fait que le sulfate de divanadyle est oxydé rapidement et à froid par le permanganate tandis que le sulfate de chrome est parfaitement stable dans ces conditions.

La liqueur sulfurique refroidie est additionnée de 250 cc. d'eau

distillée puis titrée à la température ordinaire par une solution de permanganate. La décoloration de la liqueur est un peu lente au début on la facilite en agitant fréquemment. L'oxydation du sel de vanadyle est terminée lorsque la coloration rose de $KMnO^4$ persiste plusieurs minutes malgré l'agitation et qu'il suffit de quelques gouttes de permanganate pour la faire reparaître.

Ce titrage terminé, on ajoute un grand excès de permanganate (5 à 10 cc. d'une solution à 1 0/0) et on porte à l'ébullition vive, de façon à transformer le sulfate de chrome en acide chromique; la liqueur doit rester colorée en rose par un excès de réactif oxydant excès que l'on détruit ensuite par addition de quelques morceaux de papier filtre et nouvelle ébullition. On filtre la solution après refroidissement, de façon à séparer le bioxyde de manganèse formé, et on obtient une liqueur de vanadate et de chromate présentant la coloration jaune caractéristique de ce dernier sel.

On ajoute à cette solution une quantité connue d'une solution de sel de Mohr, titrée par rapport au permanganate, de manière à réduire l'acide chromique. Finalement on titre l'excès de sel ferreux ajouté au moyen du permanganate. La quantité de chrome présent se déduit de celle du sel ferreux oxydé par l'acide chromique laquelle est elle-même donnée par la différence entre la quantité de permanganate correspondant au volume de sel ferreux introduit et celle absorbée par la liqueur.

Les équations suivantes rendent compte de ces faits:

1° Dosage du vanadium :

$$5V^2O^2(SO^4)^2+2KMnO^4+8H^2SO^4=5V^2O^2(SO^4)^3+K^2SO^4+2MnSO^4+8H^2O$$

2° Dosage du chrome :

$$2CrO^3+6FeSO^4+6H^2SO^4=Cr^2(SO^4)^3+3Fe^2(SO^4)^3+6H^2O$$

$$10FeSO^4+2KMnO^4+8H^2SO^4=5(SO^4)^3Fe^2+K^2SO^4+2MnSO^4+8H^2O$$

En réalité on ne titre pas le sulfate ferreux en excès mais le sulfate de divanadyle résultant de son action sur le sulfate vanadique.

$$V^2O^2(SO^4)^3+2FeSO^4=Fe^2(SO^4)^3+V^2O^2(SO^4)^2.$$

La considération de cette équation et de l'équation 1 montre que le résultat final est exactement le même le sulfate de divanadyle réduisant la même quantité de permanganate que le sulfate ferreux qui lui a donné naissance.

Les résultats de la méthode ne sont pas influencés par la présence de petites quantités de fer à l'état de sulfate ferrique dans

la liqueur primitive. Lorsque la proportion de chrome est beaucoup plus grande que celle de vanadium il est nécessaire d'opérer sur une petite quantité de substance car la coloration verte du sulfate de chrome tend à diminuer la sensibilité de l'apparition de la teinte rose due à un léger excès de permanganate. Les résultats obtenus en observant cette précaution sont aussi exacts que ceux que l'on pourrait obtenir en appliquant chacun des deux procédés de dosage mis en œuvre, lesquels sont très exacts par eux-mêmes, aux deux métaux pris séparément.

N° 179. — Sur les butylbenzènes; par **M. Eyvind BŒDTKER.**

On sait déjà depuis les premières synthèses d'après la réaction Friedel-Crafts, que les radicaux alcooliques de la série aliphatique sous l'influence du chlorure d'aluminium tendent à se transformer en des radicaux isomères. Ainsi en ce qui concerne l'isobutyle M. Schram (1) a montré que le chlorure d'isobutyle traité par le benzène et le chlorure d'aluminium donne naissance au butylbenzène tertiaire. La réaction de M. Verley (2), qui consiste à traiter l'alcool isobutylique avec le carbure benzénique en présence de l'acide sulfurique fumant, semble avoir pour effet le même résultat.

En procédant de la même façon que j'ai indiquée pour la préparation de l'isopropylbenzène (3) ou en me servant de la réaction de M. Verley j'ai observé quelques faits, que je vais signaler ci-dessous. On verra notamment comment, en mesurant l'indice de réfraction de différents corps on est à même de les distinguer les uns des autres, là encore, où les autres moyens, tels que la fixation du point d'ébullition ou la détermination de la densité ne permettent pas de tirer des conclusions.

Monobutylbenzènes. — J'ai d'abord préparé le butylbenzène tertiaire en partant de l'alcool butylique tertiaire, point de fusion 25°, indice de réfraction $n_{(D)} = 1,38888$ à 18°5 et $n_{(D)} = 1,38705$ à 25°. Bruhl (4) a trouvé $n_{(D)} = 1,38779$ à 20°. Cet alcool, fondu, est saturé par l'acide chlorhydrique gazeux. Le chlorure correspondant se forme immédiatement à la température ordinaire; point d'ébullition 52°, indice de réfraction $n_{(D)}$ 1,38686 à 17°,8. Il est

(1) *Mon. f. Ch.*, t. **9**, p. 615.
(2) *Bull. Soc. chim.*, t. **19**, p. 67.
(3) *Ibid.*, t. **25**, p. 814.
(4) *Ann. Chem.*, t. **203**, p. 17.

traité avec le benzène et le chlorure d'aluminium dans les conditions connues. Le butylbenzène tertiaire formé constitue l'unique produit de la réaction : il n'y a que quelques gouttes bouillant à une température supérieure à 169°. Son point d'ébullition à 760 mm. est de 168°,2 (température corrigée); l'indice de réfraction $n_{[D]} = 1,49724$ à 18°,5.

Puis, je suis parti de l'alcool isobutylique, point d'ébullition 108°,5, indice de réfraction $n_{[D]} = 1,39731$ à 18°,5. Landolt et Jahn (1) indiquent $n_{[D]} = 1,3968$ à 17°,5. L'alcool est saturé par l'acide chlorhydrique gazeux et ensuite chauffé en tubes scellés. Le produit ainsi obtenu est constitué pour la majeure partie par le chlorure d'isobutyle, point d'ébullition 68-69°, indice de réfraction $n_{[D]} = 1,39701$ à 17°,8. Gladstone (2) indique $n_{[D]} = 1,3979$ à 19°. Puis, il s'est formé une petite quantité de chlorure tertiaire, dont la naissance dans ces circonstances a déjà été signalée par M. Freund (3). 100 gr. de chlorure d'isobutyle avec 1 kilogr. de benzène et 15 gr. de chlorure d'aluminium ont fourni 120 gr. environ de butylbenzènes, bouillant entre 160-180°. 400 gr. de ce produit sont fractionnés maintes fois à l'aide d'un grand tube Le Bel à trois boules. J'ai recueilli 300 gr. de butylbenzène tertiaire, $C^6H^5.C(CH^3)^3$, bouillant entre 168-169°, puis 55 gr. d'un hydrocarbure bouillant entre 170-172°. Ce point d'ébullition coïncide avec celui qu'indiquent Schram (4) (170-170°,5) et Konowalow (5) (170-173°) pour l'isobutylbenzène, $C^6H^5.CH^2\text{-}CH\text{-}(CH^3)^2$. Puis, j'ai isolé quelques grammes d'une fraction 173-174°,5, ce qui correspond au butylbenzène secondaire, $C^6H^5.CH{<}^{CH^3}_{C^2H^5}$, étudié par Estreicher (5) (173,2-174°), et d'une fraction 182-185°, ce qui correspond au butylbenzène normal, $C^6H^5CH^2CH^2CH^2CH^3$, étudié par Konowalow (6) (183-185°). Cependant, il paraissait assez douteux qu'une séparation des corps du point d'ébullition aussi rapprochés put s'effectuer par la distillation fractionnée surtout en ce qui concerne les deux derniers hydrocarbures dont les quantités étaient si petites. C'est ici que j'ai eu recours à la mesure des indices de réfraction, ce qui, bien que les indices des dits hydrocarbures ne soient pas connus, m'a permis de constater, qu'il ne s'agit pas ici de corps définis.

(1) *Zeit. physik. Ch.*, t. **10**, p. 317.
(2) LANDOLT-BÖRNSTEIN, *Physik. Chem. Tabellen*, **1894**, p. 430.
(3) *Journ. f. prakt. Ch.* (2), t. **12**, p. 27.
(4) *Mon. f. Ch.*, t. **9**, p. 617.
(5) *D. ch. G.*, t. **28**, p. 1857 et 1858.
(6) *Ibid.*, t. **33**, p. 439.

Or, l'indice de réfraction du butylbenzène tertiaire parfaitement pur était $n_{[D]} = 1,49724$ à 18°,5. Pour le même hydrocarbure obtenu par le chlorure d'isobutyle on a pour la même température $n_{[D]} = 1,49668$. La différence se manifeste à la troisième décimale; mais comme la mesure s'effectue avec une certitude de la quatrième décimale on peut conclure que ce dernier butylbenzène tertiaire n'est pas absolument pur. Cela s'accorde bien avec son point d'ébullition, qui comprenait l'intervalle d'un degré entier (168-169°), tandis que l'hydrocarbure parfaitement pur bouillait à une température absolument constante (168°2).

L'indice de réfraction de l'hydrocarbure bouillant entre 170-172° est $n_{[D]} = 1,49338$ à 18°,5. Ici la différence est presque de 8 fois plus grande que dans le cas précédent. Or, la différence des indices des homologues du benzène isomères s'affirme généralement à la troisième décimale.

L'indice de réfraction de la partie bouillant entre 173-174°,5 est sensiblement le même, tandis que pour la fraction 182-185° il est $n_{[D]} = 1,49354$ à 18°,5. Or, cette différence est de beaucoup trop petite pour permettre de conclure à un isomère. Il ne s'est donc pas formé de butylbenzène normal. Les fractions 170-172° et 173-174°,5 peuvent être l'isobutyl ou bien le butylbenzène secondaire peut-être un mélange des deux. La détermination de leurs densités ne servira à rien; d'abord parce que les valeurs qu'en indiquent les différents auteurs ne s'accordent pas entre elles en ce qui concerne l'isobutylbenzène, puis parce que les densités de trois autres butylbenzènes sont presque les mêmes. Mais si l'hydrocarbure en discussion était le butylbenzène secondaire $C^6H^5\text{-}\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle C^2H^5}{C}}\text{-}CH^3$, il contient un atome de carbone asymétrique. Il doit par conséquent être optiquement actif? Or, il n'en est rien. C'est donc l'isobutylbenzène.

Sa formation tient évidemment à ce qu'il faut une certaine quantité de chlorure d'aluminium pour transformer l'isobutyle en butyle tertiaire. Or, la quantité employée était presque de 10 fois plus petite que celle employée par M. Schram. J'ai donc essayé si la fraction 170-172°, le prétendu butylbenzène, sous l'action renouvelée du chlorure d'aluminium était susceptible de se transformer en butylbenzène tertiaire. Dans cette intention je l'ai chauffé quelques heures avec le benzène et quelques grammes de chlorure d'aluminium. Des 20 gr. employés j'ai recueilli 5 gr. environ, dis-

tillant à 169°. Le reste a distillé à une température supérieure à 172° sans donner de point d'ébullition fixe. C'est là un effet du chlorure d'aluminium que j'ai signalé lors de mes recherches sur le cumène (1).

La fraction ramenée au point d'ébullition 169° possédait l'indice de réfraction 1,49554 à 18°,5. Or, pour la fraction 170-172° on avait $n_{[D]} = 1{,}49338$ à la même température. Le pouvoir réfringent a donc sensiblement augmenté en se rapprochant de celui du butylbenzène tertiaire. Il est donc démontré que l'hydrocarbure bouillant à 170-172° est l'isobutylbenzène.

Parmi les synthèses des homologues du benzène le procédé de M. H. Goldschmidt (2) est le plus simple. Il consiste à traiter le benzène avec l'alcool en présence du chlorure de zinc suivant le schéma :

$$R\text{-}OH + C^6H^6 = C^6H^5\text{-}R + H^2O.$$

Pour le cas du butylbenzène M. Verley (3) a substitué au chlorure de zinc l'acide sulfurique fumant en partant de l'alcool isobutylique. Cette réaction se passe très élégamment. Cependant, comme l'ont montré les expériences de Mlle Gleditsch dans mon laboratoire, elle ne s'applique qu'au seul cas de l'alcool butylique, elle n'est donc pas générale. En préparant le butylbenzène d'après cette méthode j'ai obtenu les mêmes rendements que M. Verley, même lorsque je n'ai employé que la moitié de la quantité d'acide sulfurique prescrite par lui. C'est que l'acide sulfurique donne naissance à des acides sulfoniques ou bien à des éthers sulfuriques qui s'enlèvent assez difficilement par le lavage à l'eau. En distillant les butylbenzènes, ces produits se décomposent en dégageant de l'acide sulfureux et en se carbonisant partiellement.

La liqueur distillée seule fournit de l'acide sulfureux et prend après quelque temps une couleur brune. On la purifie en la faisant bouillir avec la potasse alcoolique en se servant d'un réfrigérant à reflux. Puis on lave à l'eau, sèche et distille. On obtient par la première distillation une fraction 165-170°, indice de réfraction $n_{[D]} = 1{,}49554$ à 18°,5. Ainsi, dans cette réaction, il s'est donc formé le butylbenzène tertiaire, l'acide sulfurique ayant exercé la même action sur l'isobutyle que le chlorure d'aluminium.

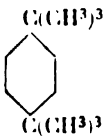
Dibutylbenzènes. — Par la réaction Friedel-Crafts il se forme presque exclusivement des monobutylbenzènes lorsqu'on prend

(1) *Bull. Soc. chim.*, t. 27 p. 815.
(2) *D. ch. G.*, t. 15, p. 1066.
(3) *Bull. Soc. chim.*, t. 19, p. 72.

soin d'opérer avec un grand excès de benzène. Il n'en est pas de même en ce qui concerne la réaction de M. Verley. En effet, ce n'est que la moitié du produit obtenu par cette réaction qui distille entre 165-170°. Ce qui reste dans le ballon refroidi, abandonne de grands cristaux incolores. C'est l'hydrocarbure que M. Verley considère comme diisobutylbenzène et dont il indique le point de fusion à 71°. Cependant cet hydrocarbure, recristallisé par l'alcool fond à 76°, ce qui correspond au dibutylbenzène obtenu par M. Baur (1) par la réaction Friedel-Crafts. Son point d'ébullition sous 760 mm. est de 236°,5 (température corrigée).

M. Verley (2) n'a pas réussi à déterminer sa constitution parce qu'il résiste absolument à l'oxydation par l'acide nitrique bouillant étendu, par le permanganate de potasse bouillant, etc.

Cependant il n'en est pas de même vis-à-vis de l'acide chromique en dissolution dans l'acide acétique cristallisable. Or, 20 gr. d'hydrocarbure, dissous dans un demi litre de cet acide, sont ajoutés de 135 gr. d'acide chromique anhydre par petites quantités. L'oxydation une fois commencée est extrêmement vive, de sorte qu'il faut se servir d'un grand ballon et refroidir par l'eau. Lorsque la couleur est complètement virée au vert on ajoute de l'eau en abondance. Il se précipite un corps jaune que l'on recueille sur un filtre et lave à l'eau jusqu'à ce que l'acétate de chrome soit parfaitement enlevé. Puis on lave avec de la lessive de soude étendue. Apparemment rien n'est dissous. Cependant la liqueur filtrée, additionnée d'acide chlorhydrique en excès, laisse déposer une petite quantité d'un corps blanc, qui est recristallisé par l'eau bouillante. Ainsi purifié il fond à 164°, point de fusion de l'acide butylbenzoïque décrit par Kelbe et Pfeifler (3) et reconnu par Bialobrzewski (4) comme l'acide parabutylbenzoïque tertiaire $C^6H^4<^{C(CH^3)^3}_{COOH}$. Par ce fait il est donc prouvé que l'*hydrocarbure* en question est le paradi-[1.4]-butylbenzène tertiaire :



Le corps jaune, insoluble dans la lessive de soude, est dissous

1. *D. ch. G.*, t. **27**, p. 1069.
2. *Bull. Soc. chim.*, t. 19, p. 72.
3. *D. ch. G.*, t. **19**, p. 1725.
4. *Ibid.*, t. **30**, p. 1775.

dans l'alcool bouillant, qui, refroidi, laisse déposer de petits cristaux brillants, de couleur jaune citron. Recristallisé dans le même dissolvant ce corps fond à 152°,5.

Analyse. — Trouvé : C, 76.29; H, 9.55 — calculé : C, 76.19; H, 9.39, ce qui correspond à la formule $[C^7H^{10}O]_x$, qui exige : C, 76,36; H, 9.09.

Poids moléculaire. — 0gr,2840 de substance dissous dans 21gr,2 de benzène abaissent le point de congélation de celui-ci 0°,310; d'où

$$M = \frac{50 \cdot 100 \cdot 0,284}{0,31 \cdot 21,2} = 216.$$

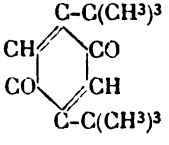
On calcule pour $[C^7H^{10}O]^2$: M = 220.

Constitution. — Les propriétés physiques du corps $C^{14}H^{20}O^2$, font penser à une quinone. Or, il est de couleur jaune et devient brunâtre exposé directement aux rayons solaires. Il se sublime facilement déjà au-dessous de 100°; il est très volatil avec la vapeur d'eau. Je l'ai donc traité en dissolution alcoolique concentrée par le chlorhydrate d'hydroxylamine en excès. On fait bouillir pendant 24 heures en se servant d'un réfrigérant ascendant. En laissant refroidir on recueille d'abord une partie du chlorhydrate d'hydroxylamine inaltéré, puis on verse la liqueur filtrée dans la lessive de soude étendue. Il se précipite une petite quantité de quinone inaltérée. On filtre et précipite la liqueur par l'acide chlorhydrique en excès. L'oxime est recristallisé dans l'alcool ou mieux dans l'éther de pétrole. L'eau-mère ne fournit qu'une huile résineuse.

On arrive plus vite à l'oxime en chauffant la quinone en dissolution alcoolique avec le chlorhydrate d'hydroxylamine en tubes scellés. Mais en même temps une partie de quinone est réduite par l'hydroxylamine en dibutylbenzène, et en outre il se forme beaucoup d'huile résineuse.

L'oxime ainsi obtenue forme des cristaux jaune clair, point de fusion 209°.

Analyse. — Trouvé : N, 5.96 (Dumas); calculé pour $C^{14}H^{21}O^2N$: N, 5.97. Il s'est donc formé une monooxime. La constitution de la quinone sera donc :

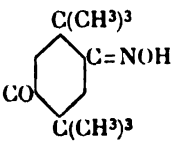


c'est-à-dire *di-[1.4]-butylquinone tertiaire-[2-5]*. Or, on sait à

priori que les deux groupes de butyle se trouvent dans la position para. De plus, lorsqu'on arrive à une quinone par oxydation directe d'un dérivé benzénique quelconque, l'expérience montre que les deux groupes de carbonyle se placent toujours dans la position para, et puis le noyau benzénique manifeste habituellement des forces répulsives contre des substitutions voisines telles que [1.2.3.4].

La formation de cette quinone est très intéressante; *c'est* autant que je sache *le premier cas signalé où le noyau benzénique ait été oxydé avant la chaîne latérale.* Le groupe $C(CH^3)^3$ est donc excessivement résistant. Sur 20 gr. de dibutylbenzène employés le rendement en quinone était de 2^{gr},5 à 4 gr. La quantité d'acide butylbenzoïque formée était minime.

Quant à la constitution de l'oxime elle s'ensuit de ce fait, que la réaction de Liebermann donne un résultat négatif, ce qui exclut la formule d'un dérivé nitroso-phénolé. C'est donc un véritable oxime :



Des expériences entreprises dans le but d'arriver à une dibutylhydroquinone en traitant la quinone avec différents réactifs réducteurs n'ont pas abouti. Je n'ai pu obtenir que des produits résineux.

Il en est de même en ce qui concerne la réaction de Grignard. En employant un grand excès de $MgCH^3I$ la quinone était partiellement réduite en hydrocarbure et il y avait de la quinone inaltérée et des huiles résineuses.

En dehors du dibutylbenzène décrit il s'en forme d'autres, qui sont liquides, mais dont les quantités sont assez petites. J'ai notamment recueilli des fractions 230-240° et 240-250°.

J'ai déterminé leurs indices de réfraction et en me servant de la formule connue, $R = \frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{M}{d}$, j'ai calculé leurs réfractions moléculaires. Les chiffres ainsi obtenus s'accordent assez bien avec ceux qu'on trouve pour les dibutylbenzènes moyennant les valeurs des réfractions atomiques indiquées par Brühl. Mais comme il doit exister encore 11 dibutylbenzènes il n'y avait pas à penser à les séparer.

(Kristiania, juin 1904. Laboratoire de chimie de l'Université.)

N° 180. — Composés iodés obtenus avec la métanitraniline; par M. P. BRENANS.

Dans de précédentes notes (1), j'ai fait connaître les corps iodés que j'ai préparés en partant de l'*ortho* et de la *paranitraniline*. Je me propose de décrire ici des dérivés analogues obtenus avec la *métanitraniline*.

I. Préparation des nitranilines iodées. — En versant peu à peu et en agitant une solution acétique tiède de 73gr,12 de chlorure d'iode (3 mol.) dans une dissolution maintenue vers 80° de 20gr,7 de métanitraniline (1 mol.) dans 200 cc. environ d'acide acétique, de l'acide chlorhydrique se dégage et finalement un précipité coloré se dépose. Après avoir chauffé le mélange au B.-M. pendant 2 à 3 heures, on le verse dans 1,5 à 2 litres d'eau bouillante. On entraîne par la vapeur d'eau une grande partie de l'acide acétique et l'iode qui n'a pas réagi, puis on laisse refroidir.

Trois composés se forment simultanément dans la réaction. Pour les séparer, on dissout le produit pâteux et coloré qui s'est déposé pendant le refroidissement, dans l'alcool chaud, et on maintient 4 heures la solution à l'ébullition avec du noir animal.

La liqueur filtrée bouillante abandonne en refroidissant un premier corps qu'on obtient à l'état de pureté après plusieurs cristallisations dans l'alcool; il possède la composition d'une *nitraniline monoiodée* $C^6H^5O^2IN^2$ (théorie : I, 48.10; trouvé : I, 48.41 et 48.55), c'est la *métanitraniline monoiodée* NH^2-C^6H^3I-NO^2 1.6.3 ainsi que je l'établirai plus loin.

Les eaux-mères distillées en partie fournissent un second dérivé qu'on purifie comme le précédent. Sa composition est celle d'une *nitraniline diiodée* $C^6H^4O^2I^2N^2$ (théorie : I, 65.13; trouvé : I, 65.15 et 65.28); comme on le verra par la suite, sa constitution est NH^2-$C^6H^2I^2$-NO^2 1.2.6.3.

Les nouvelles eaux-mères concentrées davantage déposent un autre *nitraniline diiodée* $C^6H^4O^2I^2N^2$ (théorie : I, 65.13; trouvé : I, 65.12 et 65.30) qu'on obtient à l'état pur par de nouvelles cristallisations dans un mélange de chloroforme et de ligroïne; c'est l'isomère NH^2-$C^6H^2I^2$-NO^2 1.2.4 3 pour les raisons que j'indiquerai tout à l'heure.

Le rendement est de 12 gr. pour le premier dérivé, de 18 à 20 gr. pour le second et de 10 gr. seulement pour le troisième.

Les mêmes corps prennent aussi naissance, mais en quantité

(1) *Bull. Soc. chim.*, t. 27, p. 963; t. 29, p. 227.

plus faible, lorsqu'on emploie deux molécules de chlorure d'iode au lieu de trois molécules.

II. Nitraniline monoiodée NH^2-C^6H^3I-NO^2 1.6.3. — Elle cristallise en fines aiguilles jaune orange, longues et soyeuses, fusibles à 160°,5 (corr.). Ce corps est soluble à chaud dans l'alcool, le chloroforme, l'acétone, l'éther, l'éther acétique et le benzène; il est très peu soluble dans l'éther de pétrole.

J'ai établi sa constitution ci-dessus en la transformant, par substitution de l'hydrogène au groupement NH^2, en *nitrobenzène monoiodé* NO^2-C^6H^4-I 1.4.

Pour cela, on dissout 5 gr. de ce dérivé dans 15 cc. d'acide sulfurique concentré et on ajoute à la solution refroidie vers 0°, en agitant au moyen d'une turbine, 1gr,85 de nitrite de soude pulvérisé par portions de 0gr,15. La diazotation effectuée, on verse avec précaution le mélange dans 90 cc. d'alcool absolu bouillant. Après la fin de la réaction, on distille une grande partie de la liqueur et on verse le résidu dans de l'eau glacée. Le précipité obtenu est dissous dans l'alcool bouillant et la solution maintenue 1 heure environ à l'ébullition avec du noir animal. La liqueur filtrée à chaud dépose en refroidissant près de 4 gr. d'un corps formé de fines aiguilles, incolores, fusibles à 171° et possédant la composition d'un *nitrobenzène monoiodé* $C^6H^4O^2IN$ (théorie : I, 51; trouvé : I, 51.20).

J'ai comparé ce composé à l'isomère NO^2-C^6H^4-I 1.4 que l'on prépare aisément en substituant l'iode au groupe NH^2 de la *paranitraniline* NH^2-C^6H^4-NO^2 1.4 et j'ai constaté que les corps des deux origines sont identiques.

La *nitraniline monoiodée* donnant naissance au *nitrobenzène iodé* NO^2-C^6H^4-I 1.4 possède la constitution NH^2-C^6H^3I-NO^2 1.6.3.

III. Nitraniline diodée NH^2-$C^6H^2I^2$-NO^2 1.2.4.3. — Cette base cristallise en gros prismes, jaunes d'or, dont M. Wyrouboff a bien voulu déterminer la forme et les propriétés optiques.

Voici ces déterminations : cristaux clinorhombiques.

Faces observées : m (110), o^1 (101), a^1 ($\bar{1}01$); cette dernière est très fortement développée.

$$0{,}8611 : 1 : 0{,}5882; \qquad \beta = 96°,39.$$

Angles.	Calculés	Mesurés.
mm ($1\bar{1}0$-110)	»	* 98° 12′
$o^1 m$ (101-110)	»	* 118,20
$a^1 o^1$ ($\bar{1}01$-101)	»	* 111,10
$a^1 m$ (101-110)	112° 1′	112,80

Le plan des axes est perpendiculaire au plan de symétrie et l'angle des axes est assez grand. Les axes ne sont pas visibles.

Ce corps fond à 125° (corr.) Il est très soluble à chaud dans les dissolvants organiques usuels, la ligroïne exceptée.

Afin d'établir la constitution de cette *nitraniline diiodée* $NH^2-C^6H^2I^2-NO^2$, je l'ai changée, en substituant l'hydrogène au groupe NH^2, en un *nitrobenzène diiodé* $NO^2-C^6H^3=I^2$ dont la réduction m'a fourni une *aniline diiodée* $NH^2-C^6H^3=I^2$; puis cette *aniline diiodée* a été transformée en *phénol diiodé* $OH-C^6H^3=I^2$ 1.2.6. La constitution du *diiodophénol* ainsi obtenu étant connue, celle de l'*aniline diiodée* est $NH^2-C^6H^3=I^2$ 1.2.6, celle du *nitrobenzène diiodé* $NO^2-C^6H^3=I^2$ 1.2.6, la *nitraniline diiodée* étant

$$NH^2-C^6H^2I^2-NO^2\ 1.2.4.3.$$

Nitrobenzène diiodé $NO^2-C^6H^3=I^2$ 1.2.6. — Pour transformer la *nitraniline diiodée* $NH^2-C^6H^2I^2-NO^2$ 1.2.4.3 en *nitrobenzène diiodé* $NO^2-C^6H^3=I^2$ 1.2.6 on ajoute, peu à peu et en agitant, à une dissolution, maintenue vers 15°, de 10 gr. de ce corps dans 120 gr. d'alcool absolu et additionnée de 10 gr. environ d'acide sulfurique, un excès de nitrite d'amyle. Un précipité jaune de sulfate diazoïque se sépare pendant l'addition de l'éther nitreux. Après un contact de 48 heures, on porte peu à peu le mélange à l'ébullition; vers 50°, de l'azote se dégage et le dépôt entre en solution. La réaction terminée, on distille une partie de la liqueur et on verse le résidu refroidi dans l'eau glacée. On dissout le précipité coloré en brun ainsi obtenu dans l'alcool chaud et on fait bouillir la solution avec du noir animal. La liqueur filtrée bouillante abandonne en refroidissant un corps cristallisé en fines aiguilles incolores. Le rendement est de 7 à 8 gr.

On obtient ce composé à l'état pur en le faisant cristalliser dans un mélange de chloroforme et de ligroïne; il possède la composition d'un *nitrobenzène diiodé* $C^6H^3C^2I^2N$ (théorie : I, 67.73; trouvé : I, 67.57 et 67.90). C'est l'isomere $NO^2-C^6H^3=I^2$ 1.2.6.

Ce *nitrodiiodobenzène* cristallise en fines aiguilles ou en gros prismes que M. Wyrouboff a bien voulu examiner. Voici les résultats trouvés :

Système quadratique. Octaèdre $b^{1/2}$ (111) généralement aplati suivant une de ses faces, auquel s'ajoute quelquefois une petite facette p (001).

$$1 : 0{,}8082.$$

Angles.	Calculés	Mesurés.
$b^{1/2}p$ (111-001).	»	131°11'
$b^{1/2}b^{1/2}$ (111-111).....	115°42'	115,40

Optiquement uniaxe négatif. Fréquentes anomalies. Très biréfringent (1).

Il fond à 114° (corr.); il est soluble dans l'alcool, l'éther acétique, le benzène, le chloroforme, l'acide acétique, l'acétone, et peu soluble dans la ligroïne.

Aniline diiodée NH^2-C^6H^3=I^2 1.2.6. — Le *nitrodiiodobenzène* NO^2-C^6H^3=I^2 1.2.6 est réduit et transformé en *aniline diiodée* NH^2-C^6H^3=I^2 1.2.6 au moyen de l'oxyde ferreux. Une solution de 25 gr. de sulfate ferreux dans 100 cc. d'eau est additionnée de 6gr,75 du dérivé nitré, puis d'un excès d'ammoniaque et le mélange est maintenu 12 heures au B.-M. en agitant de temps en temps. Au cours de la réduction, de longues aiguilles incolores, constituées par la base qui s'est sublimée en partie, apparaissent à la naissance du réfrigérant à reflux, relié au ballon où on fait la réaction. Après refroidissement, on recueille sur un filtre le mélange d'oxyde ferrique et de la base mélangée du dérivé nitré qui a échappé à la réduction; on le dessèche puis le traite par l'éther. La solution éthérée filtrée et saturée d'acide chlorhydrique laisse déposer le *chlorhydrate de diiodaniline*. Ce sel séparé de la liqueur éthérée est décomposé par l'ammoniaque au B.-M.

La base mise ainsi en liberté est reprise par l'éther et le résidu de la distillation de ce solvant purifié par des cristallisations dans l'alcool et traitement au noir animal.

Environ la moitié du *dérivé nitré* n'a pas été transformé et a été retrouvé après distillation de l'éther.

La base ainsi obtenue présente la composition d'une *aniline diiodée* $C^6H^5I^2N$ (théorie : I, 73.62; trouvé : I, 73.75 et 73.80).

Elle cristallise en longues aiguilles incolores, fines et soyeuses, fusibles à 122° (corr.) solubles dans les solvants organiques usuels; c'est l'isomère NH^2-C^6H^3=I^2 1.2.6.

L'*amide acétique secondaire* $(CH^3CO)^2$=N-C^6H^3=I^2 1.2.6 a été obtenu en chauffant à l'ébullition un mélange de 2 gr. de diiodaniline, de 1gr,50 d'acétate de soude fondu et de 5 gr. d'anhydride acétique. Au bout de 2 heures, le mélange refroidi a été versé dans un excès d'eau. Le précipité cristallin ainsi obtenu a été recueilli, lavé et purifié par dissolution dans l'alcool ou l'acide acétique chauds. La liqueur a déposé en refroidissant un corps

(1) Je prie M. Wyrouboff, qui a pris la peine d'étudier au point de vue cristallographique ce *dérivé nitré* ainsi que la *nitroaniline diiodée* dont il a été question, d'agréer tous mes remerciements.

possédant la composition $C^{10}H^9O^2I^2N$ (théorie : I, 59.20 ; trouvé : I, 59.08 et 59.35).

Cet amide cristallise en longues aiguilles prismatiques, incolores, fusibles à 147° (corr).

Phénol diiodé $OH-C^6H^3=I^2$ 1.2.6. — Pour changer la *diiodoaniline* précédente en *phénol diiodé*, on dissout 5 gr. de cette base dans 35 cc. d'acide sulfurique concentré et on verse la solution dans 150 cc. d'eau glacée, en agitant avec une turbine. On ajoute au mélange bien divisé et refroidi vers 0°, en agitant, une dissolution de 1gr,10 de nitrite de soude dans 20 cc. d'eau. La diazotation terminée, on transvase la solution dans un ballon et on la porte peu à peu à l'ébullition ; vers 50°, de l'azote se dégage et un précipité huileux coloré se sépare. On traite le mélange amené vers l'ébullition par la vapeur d'eau; un composé cristallisé en fines aiguilles incolores distille facilement. Le rendement atteint 3gr,50 à 4 gr.

Sa composition est celle d'un *diiodophénol* $C^6H^4OI^2$ (théorie : I, 73.41 ; trouvé : I, 73.23).

Ce *phénol diiodé* fond à 68° ; il est identique par ses propriétés au *diiodophénol* $OH-C^6H^3=I^2$ 1.2.6 découvert par Schaal (1) et dont j'ai établi (2) la constitution d'une façon certaine.

Son *éther acétique* $C^2H^3O^2-C^6H^3=I^2$ 1.2.6 cristallise en petits prismes, fusibles à 107° ; il est également identique à l'*éther acétique* du *phénol diiodé* préparé par la méthode de Schaal.

IV. Nitraniline diiodée $NH^2-C^6H^2I^2-NO^2$ 1.2.6.3. — Elle cristallise en longues aiguilles jaune orangé, soyeuses et fusibles à 149° (corr.). Elle est soluble à chaud dans l'alcool, l'éther, l'acétone, le chloroforme, l'éther acétique, l'acide acétique, le benzène, insoluble dans la ligroïne.

Ce corps a déjà été préparé par une voie différente par MM. Michäel et Norton (3) qui sans établir la nature de son isomérie, l'ont envisagé comme la *nitraniline diiodée* $NH^2-C^6H^2I^2-NO^2$ 1.2.6.3.

Afin de fixer sa constitution, j'ai décomposé son dérivé diazoïque au moyen de l'alcool absolu et j'ai obtenu un *nitrobenzène diiodé* $NO^2-C^6H^3=I^2$, dont la réduction m'a fourni l'*aniline diiodée* $NH^2-C^6H^3-I^2$ 1.2.4 ; celle-ci a été diazotée et la solution du diazo, chauffée à l'ébullition, a donné naissance au *diodophénol* $OH-C^6H^3=I^2$ 1.2.4.

(1) Schall, *D. ch. G.*, 1899, t. 16.
(2) *Bull. Soc. chim.*, t. 27, p. 398.
(3) Michael et Norton, *D. ch. G.*, t. 11, p. 112.

La constitution du *phénol diiodé* et de l'*aniline diiodée* ainsi *obtenus* étant connue, celle du *nitrobenzène diiodé*

$$NO^2\text{-}C^6H^3\text{=}I^2\ 1.2.4,$$

et celle de la *nitraniline diiodée* $NH^2\text{-}C^6H^2I^2\text{=}NO^2\ 1.2.6.3$ se trouvent ainsi établies.

Je vais indiquer les conditions dans lesquelles ces transformations ont été effectuées et exposer les propriétés des corps nouveaux obtenus.

Nitrobenzène diiodé $NO^2\text{-}C^6H^3\text{=}I^2\ 1.2.4$. — Pour diazoter la *nitraniline diiodée* $NH^2\text{-}C^6H^2I^2\text{-}NO^2\ 1.2.6.3$ et la changer en *nitrobenzène diiodé* $NO^2\text{-}C^6H^3\text{=}I^2\ 1.2.4$, on dissout à chaud 15 gr. de cette base dans 180 à 200 gr. d'alcool absolu et on ajoute à la solution refroidie 10 à 12 gr. d'acide sulfurique concentré. La liqueur maintenue vers 30-40° est additionnée peu à peu et en agitant de 15 gr. de nitrite d'amyle; un précipité jaune cristallin de sulfate diazoïque se sépare rapidement. On porte lentement le mélange à l'ébullition; à ce moment, si on vient à agiter, une grande quantité d'azote se dégage et le dépôt entre en solution. La réaction terminée, on distille les 3/4 de la liqueur et on verse le résidu dans l'eau glacée. Le précipité fortement coloré obtenu ainsi est dissous dans l'alcool à 80/100 bouillant et la solution est maintenue 2 heures au B.-M. avec du noir animal. La liqueur filtrée à chaud laisse déposer en refroidissant un corps formé d'aiguilles fines, jaunes, qui cristallise dans un mélange de chloroforme et de ligroïne en paillettes agglomérées. Le rendement est d'environ 9 à 10 gr.

Ce composé présente la composition d'un *nitrobenzène diiodé* $C^6H^3O^2I^2N$ (théorie : I, 67.73; trouvé : I, 67.54 et 67.95).

Ce *nitrobenzène diiodé* cristallise en aiguilles ou paillettes jaunes, fusibles à 101° (corr.). Il est soluble dans l'alcool, l'acide acétique, le benzène, l'éther acétique, l'acétone et le chloroforme. Si on ajoute à une solution de ce corps dans le chloroforme de l'éther de pétrole, le *nitrodiiodobenzène* cristallise en belles paillettes.

Sa constitution ne peut être que celle indiquée par la formule $NO^2\text{-}C^6H^3\text{=}I^2\ 1.2.4$.

Or, Koerner a obtenu (1) en chauffant le *diiodobenzène* $C^6H^4I^2\ 1.3$ avec de l'acide azotique (D = 1,52) un composé fusible à 168°,4 et qu'il a décrit comme étant l'isomère $NO^2\text{-}C^6H^3\text{-}I^2\ 1.2.4$. Le

1 Koerner, *Jahresb. über die Forschrit. der Chem.*, 1875, p. 325.

point de fusion (168°,4) du produit de ce savant étant différent de celui trouvé (101°) pour mon composé, on ne pouvait pas admettre leur identité.

J'ai repris l'étude de cette réaction.

Un mélange de 10 gr. de *diiodobenzène* $C^6H^4=I^2$ 1.3 et de 100 gr. d'acide azotique fumant a été porté peu à peu à la température du B.-M. bouillant; le *benzène diiodé* s'est dissous et des vapeurs nitreuses se sont dégagées. Au bout de 4 heures de chauffage, la réaction paraît terminée. La solution a déposé, en refroidissant, un corps cristallin jaune.

Le mélange a été versé dans un excès d'eau. Le précipité obtenu a été lavé, desséché et purifié par dissolution dans l'alcool chaud.

Une substance cristallisée en longues aiguilles prismatiques jaunes, fusibles à 168° s'est déposée par refroidissement. Le rendement est théorique.

C'est le corps préparé par Kœrner, mais il constitue un *dinitrobenzène diiodé* $I^2=C^6H^2=(NO^2)^2$ et non pas, comme l'a cru ce savant, le *nitrobenzène diiodé* NO^2-$C^6H^3=I^2$ 1.2.4 (théorie pour $C^6H^3O^2I^2N$: I, 67.73; pour $C^6H^2O^4I^2N^2$: I, 60.47; trouvé : I, 60.53 et 60.67).

J'ajouterai que le nitrobenzène diiodé se forme dans la réaction, accompagné du *dinitrobenzène diiodé*, si on diminue de moitié la quantité d'acide azotique employée dans l'expérience précédente.

De plus, en chauffant vers 80° pendant 4 heures, un mélange de 6gr,5 de diiodobenzène, 40 gr. d'acide acétique et 40 gr. d'acide azotique fumant, le *nitrobenzène diiodé* NO^2-$C^6H^3=I^2$ seul et en proportion théorique prend naissance dans la réaction.

Il est vraisemblable, que le *dinitrobenzène diiodé*, qui se forme accompagné du *nitrobenzène diiodé* NO^2-$C^6H^3=I^2$ 1.2.4, dans la seconde expérience citée plus haut, possède la constitution partielle $I^2=C^6H^2=(NO^2)^2$ 1.3.4?...

Aniline diiodée NH^2-$C^6H^3=I^2$ 1.2.4. — Pour réduire et transformer le *nitrobenzène diiodé* NO^2-$C^6H^3=I^2$ 1.2.4 en *aniline diiodée* NH^2-$C^6H^3=I^2$ 1.2.4, on ajoute à une solution tiède de 10 gr. de chlorure stanneux dans 20 gr. d'acide chlorhydrique 6 gr. de dérivé nitré et on maintient le tout au B.-M. en agitant fréquemment; au bout d'une heure la réaction est terminée. On met en liberté l'*aniline iodée* en additionnant le mélange refroidi de soude étendue employée en excès. La base recueillie sur un filtre, lavée est desséchée rapidement; elle reste mélangée d'une faible quantité du produit nitré non transformé. Pour l'en séparer, on sature :

solution éthérée de ce mélange de gaz chlorhydrique sec; le *chlorhydrate de diiodoaniline* précipité. On décompose ce sel par l'ammoniaque au B.-M.; on reprend la base avec l'éther et chasse le dissolvant. On purifie le résidu coloré en le dissolvant dans l'alcool étendu et en maintenant la solution au bain-marie avec du noir animal. La liqueur filtrée abandonne à froid un composé cristallisé en aiguilles, présentant la composition d'une *aniline diiodée* $C^6H^5I^2N$ (théorie : I, 73.62; trouvé : I, 73.5).

Cette *diiodoaniline* se présente en aiguilles, incolores, fusibles à 96°. Elle est identique à l'isomère NH^2-C^6H^3=I^2 1.2.4 déjà préparé différemment (1).

L'*amide acétique secondaire* $(CH^3\text{-}CO)^2$=N-C^6H^3=I^2 1.2.4 a été obtenu par le mode opératoire indiqué précédemment pour l'amide acétique 1.2.6. Le précipité huileux obtenu par addition d'eau au mélange de la réaction s'est congelé après quelques heures. Il a cristallisé dans l'alcool à 80/100 en fines aiguilles, incolores, fusibles à 93° (théorie pour $C^{10}H^9O^2I^2N$: I, 59.20; trouvé : I, 59.83).

Cet amide est très soluble dans l'alcool et l'acide acétique.

Phénol diiodé OH-C^6H^3=I^2 1.2.4. — Bien que l'identité de l'*aniline diiodée* précédente avec l'*aniline diiodée*

$$NH^2\text{-}C^6H^3\text{=}I^2\ 1.2.4,$$

m'ait paru certaine, je l'ai transformée néanmoins en *phénol diiodé*.

Le mode opératoire que j'ai suivi a été le même que celui que j'ai décrit plus haut pour changer l'*aniline diiodée* 1.2.6 en *phénol diiodé* 1.2.6.

Le *diiodophénol* ainsi obtenu fond à 72°. Il est identique par toutes ses propriétés à l'isomère diiodé OH-C^6H^3=I^2 1.2.4 préparé par Schaal (2) et pour lequel j'ai indiqué un procédé de préparation (3).

(Travail fait au laboratoire de M. le professeur Jungfleisch.)

N° 181. — Synthèses dans la série anthracénique; par MM. A. HALLER et A. GUYOT.

Deuxième partie. — *Le dihydrure d'anthracène-γ-triphénylé et ses dérivés.*

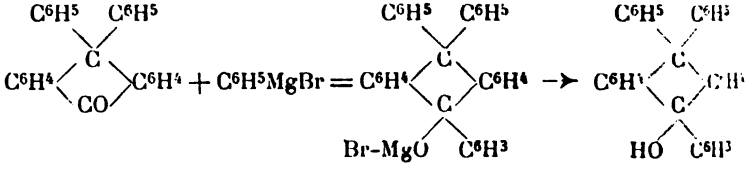
Nous avons décrit, dans une précédente communication (4), la préparation du dihydrure d'anthracène γ-diphénylé symétrique et

1 Rudolf, *D. ch. G.*, t. **11**, p. 78. — Michael et Norton, *ibid.*, t. **11**, p. 109.
2 Schaal, *D. ch. G.*, t. **20**, p. 3364.
3, *Bull. Soc. chim.*, t. **25**, p. 629.
4 A. Haller et A. Guyot, *Bull. Soc. chim.* (3), 1904, t. **31**, p. 795.

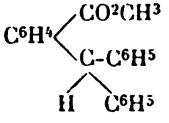
d'un certain nombre de ses dérivés. Nous avons montré que ces composés jouissent de propriétés particulières assez inattendues et telles qu'il nous a semblé intéressant de préparer les dérivés tri- et tétraphénylés correspondants.

L'étude des composés tétrasubstitués fera l'objet d'une prochaine communication, et nous décrirons seulement ici le dihydrure d'anthracène γ triphénylé et ses dérivés.

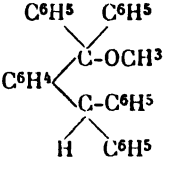
Bien des voies permettent d'obtenir ces composés : on peut, par exemple, et ce procédé nous a conduit au but avec des rendements presque quantitatifs, faire agir le bromure de phénylmagnésium sur la diphénylanthrone préparée jadis par nous (1)



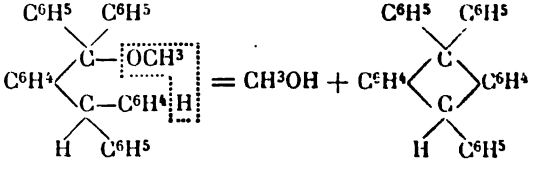
On peut aussi traiter l'éther méthylique de l'acide triphénylméthane-o.-carbonique :



par $C^6H^5.Mg.Br$ et obtenir :



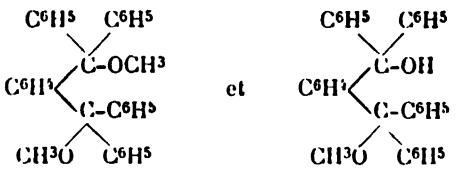
composé qui perd avec la plus grande facilité une molécule d'alcool méthylique et donne le dihydrure d'anthracène-γ-triphényle lui-même :



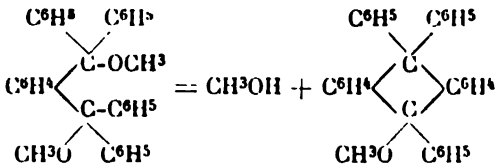
(1) A. Haller et A. Guyot, *Bull. Soc. chim.* (3), 1897, t. 17, p. 873.

Ici encore, les rendements sont presque théoriques.

Enfin, on pouvait encore espérer qu'on arriverait au résultat cherché en condensant le bromure de phénylmagnésium avec les éthers méthyliques de l'acide o.-phtalique et de l'acide o.-benzoylbenzoïque. On obtiendrait ainsi des composés de la forme :



Ces composés, isomères des produits obtenus récemment par MM. Thiele et Balhorn (1), d'une part, et par MM. Ullmann et Schlœpfer (2) d'autre part dans l'action du bromure de phénylmagnésium sur le téréphtalate de méthyle, devaient conduire facilement, par condensation interne, au dihydrure d'anthracène-γ-hydroxylé-γ-triphénylé ou à son éther méthylique :



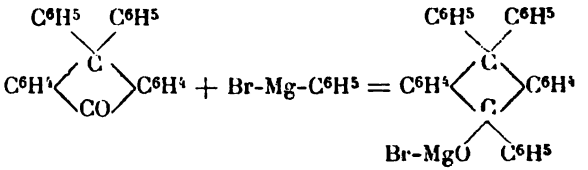
Mais ici, l'expérience n'a pas confirmé ces prévisions. Le phtalate neutre de méthyle et le benzoylbenzoate de méthyle réagissent dans un tout autre sens sur le bromure de phénylmagnésium; les produits bien cristallisés qui prennent naissance dans ces condensations ne répondent pas aux formules que nous venons d'envisager et feront l'objet d'une prochaine communication; faisons cependant remarquer de suite que cette allure particulière des éthers o.-phtalique et o.-benzoylbenzoïque justifie une fois de plus la structure anormale que nous avons assignée autrefois à l'un d'entre eux (3).

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Action du bromure de phénylmagnésium sur la diphénylanthrone : Dihydrure d'anthracène-γ-hydroxylé-γ-triphénylé. — Ce composé prend naissance avec un rendement presque quantitatif lorsqu'on laisse tomber goutte à goutte une solution benzéni-

1) Thiele et Balhorn, *D. ch. G.*, 1904, t. 37, p. 1463.
2) Ullmann et Schlœpfer, *D. ch. G.*, 1904, t. 37, p. 2001.
3) A. Haller et A. Guyot, *Bull. Soc. chim.* (3), 1901, t. 25, p. 49.

que concentrée de diphénylanthrone dans une solution éthérée de bromure de phénylmagnésium :

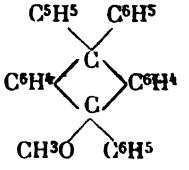


On décompose par l'eau acidulée le composé organomagnésien ainsi formé et on décante, sèche et filtre la solution éthérobenzénique qui renferme le produit cherché. Ce dernier ne tarde pas à se déposer en cristaux très volumineux, incolores et transparents, renfermant une molécule d'éther de cristallisation qu'ils ne perdent pas à la température du laboratoire ; nous avons pu, grâce à cette particularité, y doser l'éther avec beaucoup de précision et trouver, comme on le verra ci-dessous, sensiblement le chiffre théorique. Le produit effleuri fond à 200° (non corrigé) ; il se dissout dans l'acide sulfurique concentré avec la coloration rouge orangé du triphénylcarbinol et se condense, comme ce dernier, avec le phénol (1) et l'aniline (2) en donnant quantitativement des dérivés du dinydrure d'anthracène tétraphénylé. Il est très peu sol. dans l'alcool, l'éther et l'acide acétique ; ses meilleurs dissolvants sont le benzène et ses homologues.

Analyse (du produit séché à 120°) : (I) 0^{gr},2881 de subst. ont donné 0^{gr},1453 d'H^2O et 0^{gr},9525 de CO^2 ; (II) 0^{gr},2867 de subst. ont donné 0^{gr},1475 d'H^2O et 0^{gr},9522 de CO^2 — d'où en centièmes, calculé pour la formule $C^{32}H^{24}O$: H, 5.66 ; C, 90,56 — trouvé : H, 5.60 et 5.71 ; C, 90.17 et 90.58.

Dosage de l'éther de cristallisation ; (I) 1^{gr},7641 de subst. ont perdu à 120°, 0^{gr},2617 d'éther ; (II) 3^{gr},6521 de subst. ont perdu à 120°, 0^{gr},5436 d'éther — d'où en centièmes, calculé pour la formule $C^{32}H^{24}O + C^4H^{10}O$: Perte, 14.86 — trouvé : Perte, 14.83 et 14.88.

Ether méthylique



— Le dihydrure d'anthracène-γ-triphénylé-γ-hydroxylé rappelle

(1) Bæyer et Villiger, *D. ch. G.*, 1902, t. 35, p. 3018.
(2) Ullmann et Munzhuber, *D. ch. G.*, 1903, t. 36, p. 404.

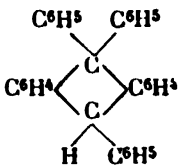
encore le triphénylcarbinol par l'extrême facilité avec laquelle il s'éthérifie. L'éther méthylique se précipite aussitôt en beaux feuillets blancs et nacrés fondant à 218° lorsqu'on verse une solution toluénique concentrée et bouillante du carbinol dans l'alcool méthylique bouillant additionné de quelques gouttes d'acide chlorhydrique.

Analyse; 0gr,2749 de subst. ont donné 0gr,1483 d'H^2O et 0gr,9061 de CO^2 — d'où en centièmes, calculé pour la formule $C^{33}H^{26}O$: H, 5.93; C, 90,41 — trouvé : H, 5.99; C, 89.90.

Ether éthylique. — Ce composé s'obtient en remplaçant dans la préparation précédente l'alcool méthylique par l'alcool éthylique. Il se présente en aiguilles blanches fondant vers 250°. Ces deux éthers sont solubles dans l'acide sulfurique concentré avec la coloration rouge orangé du carbinol lui-même et se condensent comme ce dernier avec le phénol et l'aniline en donnant naissance aux mêmes produits.

Analyse : 0gr,3233 de subst. ont donné 0gr,1880 d'H^2O et 1gr,0655 de CO^2 — d'où en centièmes, calculé pour la formule $C^{34}H^{28}O$: H, 6.19; C, 90.26 — trouvé : H, 6.26; C, 89.88.

Dihydrure d'anthracène γ. triphénylé.



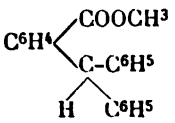
— Ce carbure se précipite en petits cristaux blancs lorsqu'on traite par la poudre de zinc une solution acétique bouillante du carbinol ou de ses éthers. Le précipité est repris par le benzène bouillant et la solution benzénique séchée et filtrée est additionnée d'alcool. On obtient ainsi de petits cristaux d'un blanc pur, fondant vers 220°, difficilement solubles dans la plupart des véhicules organiques.

Analyse : 0gr,1478 de subst. ont donné 0gr,0790 d'H^2O et 0gr,5080 de CO^2 — d'où en centièmes, calculé pour la formule $C^{32}H^{24}$ H, 5.89; C, 94.11 — trouvé : H, 5.94; C, 93.74.

Détermination ébullioscopique.

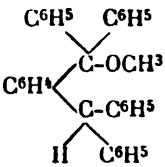
Poids de benzène	16gr694
Poids de substance	0,5593
Concentration 0/0	3.35
Elévation du point d'ébullition	0°215
Constante admise	26.7
M trouvé	416
M calculé	408

Action du bromure de phénylmagnésium sur le triphényl-o.-carbonate de méthyle. — Comme nous l'avons fait remarquer au début de ce travail, nous avons également tenté avec succès de reproduire le dihydrure d'anthracène-γ-triphénylé en prenant comme point de départ l'éther méthylique de l'acide triphénylméthane-o.-carbonique :



Cet éther n'est pas connu. Nous l'avons obtenu très simplement en agitant une solution alcaline de l'acide avec du sulfate neutre de méthyle en léger excès. Le précipité blanc cristallin qui ne tarde pas à se former est récolté sur essoreuse et recristallisé au sein de l'alcool méthylique. On obtient ainsi de petits prismes blancs, fondant vers 98°. Le rendement atteint 90 0/0 du rendement théorique.

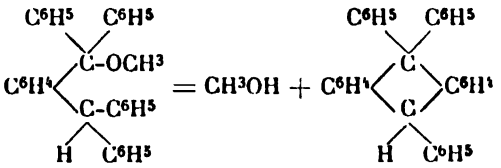
Le bromure de phénylmagnésium réagit vivement sur cet éther. Le produit de la réaction décomposé avec précaution par de l'eau glacée puis par de l'acide chlorhydrique très dilué donne, après évaporation de l'éther au sein duquel s'est effectuée la condensation, un magma cristallin imprégné d'une petite quantité de matières huileuses qu'on élimine facilement par lavages à l'éther de pétrole. Le résidu est repris par le toluène bouillant et la solution toluénique, séchée et filtrée, est additionnée d'alcool méthylique. On obtient ainsi une abondante cristallisation d'un produit blanc, fondant à 215°, répondant à la formule $C^{33}H^{28}O$ et à la formule développée :



Analyses; (I) 0^{gr},3549 de subst. ont donné 0^{gr},1973 d'H^2O et 1^{gr},1669 de CO^2; (II) 0^{gr},3659 de subst. ont donné 0^{gr},2035 d'H^2O et 1^{gr},2038 de CO^2 — d'où en centièmes, calculé pour la formule $C^{33}H^{28}O$ H, 6.36; C, 90.00 — trouvé : H, 6.18 et 6.18; C, 89.67 et 89.73.

Le produit est soluble dans l'acide sulfurique concentré avec la coloration rouge orangé du triphénylcarbinol, mais cette coloration disparaît rapidement : sous l'action déshydratante de l'acide, le

produit perd en effet une molécule d'alcool méthylique et donne, par condensation interne le dihydrure d'anthracène-γ-triphénylé soluble sans coloration dans H^2SO^4 concentré :



Il est toutefois bien plus pratique d'effectuer cette condensation en faisant passer un courant d'acide chlorhydrique gazeux et sec dans une solution du carbinol précédent dans l'acide acétique bouillant. La liqueur se trouble dès les premières bulles et se remplit de petits cristaux blancs d'un produit fondant vers 220° et que nous avons identifié avec le carbure obtenu par réduction du dihydrure d'anthracène-γ-triphénylé-γ-hydroxylé.

Analyse ; 0gr,3242 de subst. ont donné 0gr,1730 d'H^2O et 1gr,1135 de CO^2, calculé pour la formule $C^{32}H^{24}$ H, 5.89 ; C, 94.11 — trouvé : H, 5.93 ; C, 93.67.

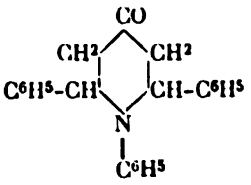
N° 182. — Condensation des imines avec les cétones α-éthyléniques ; par M. Charles MAYER.

PARTIE THÉORIQUE

J'ai montré (1) que l'acétone se condensait facilement avec le benzylidène-aniline pour donner une nouvelle cétone que j'avais supposée être la triphénylpipéridone symétrique, les phases de la réaction étant :

$$C^6H^5\text{-}CH=N\text{-}C^6H^5 + CH^3\text{-}CO\text{-}CH^3 = C^6H^5CH(NH\text{-}C^6H^5)\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}CH^3,$$

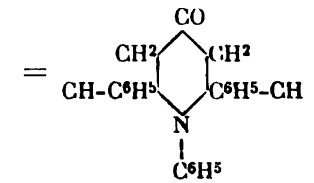
$$C^6H^5\text{-}CH(NH\text{-}C^6H^5)\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}CH^3 + C^6H^5\text{-}CH=N\text{-}C^6H^5$$
$$= C^6H^5\text{-}CH(NH\text{-}C^6H^5)\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}CH(NH\text{-}C^6H^5)\text{-}C^6H^5$$



(1) *Bull. Soc. chim.* (3), t. 31, n° 15, extrait de la séance de la section lyonnaise.

Je me suis demandé, si en remplaçant l'acétone, par la benzylidène acétone, on ne pourrait pas obtenir cette même triphénylpipéridone :

$$C^6H^5\text{-}CH{=}CH\text{-}CO\text{-}CH^3 + C^6H^5\text{-}CH{=}N\text{-}C^6H^5$$
$$= C^6H^5\text{-}CH{=}CH\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}CH(NH\text{-}C^6H^5)\text{-}C^6H^5$$



Et en effet, le produit de la condensation de la benzylidène-aniline, soit avec l'acétone, soit avec la benzylidène-acétone, est absolument identique, ce qui donne une certaine probabilité aux réactions précédentes.

Ceci pourrait peut-être faire penser que le mécanisme des réactions dans le cas de la diméthylcétone, doit être modifié ; par analogie avec la condensation de la benzaldéhyde avec l'acétone :

$$C^6H^5\text{-}CHO + CH^3\text{-}CO\text{-}CH^3 = \begin{matrix} C^6H^5\text{-}CH\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}CH^3 \\ | \\ OH \end{matrix},$$

$$C^6H^5\text{-}CH(OH)\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}CH^3 = C^6H^5\text{-}CH{=}CH\text{-}CO\text{-}CH^3 + H^2O,$$

la perte d'une molécule d'aniline se ferait aux dépens de

$$C^6H^5\text{-}CH(NH\text{-}C^6H^5)\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}CH^2,$$

et non, comme je l'ai indiqué, avec le composé

$$C^6H^5\text{-}CH(NH\text{-}C^6H^5)\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}CH(NH\text{-}C^6H^5)\text{-}C^6H^5.$$

Ce serait donc la benzylidène-acétone formée qui réagirait ensuite sur la benzylidène-aniline. Mais cette hypothèse n'est pas fondée, car tandis que la phénylbutanolone est instable dans les conditions de sa formation, il n'en est pas du tout de même de

$$C^6H^5\text{-}CH(NH\text{-}C^6H^5)\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}CH^3.$$

En effet, Francis E. Francis (1), a préparé quelques corps analogues, par exemple :

$$C^6H^5\text{-}CH(C^6H^5)\text{-}CH(NH\text{-}C^6H^5)\text{-}CO\text{-}C^6H^5,$$

(1) *Chem. Soc.*, t. 75, p. 865; t. 77, p. 1191; t. 81, p. 441.

et ces corps étant parfaitement stables, il n'y a aucune raison pour supposer que l'anilido-4-phénylbutanone-2 ne l'est pas.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

J'emploie le même procédé que pour condenser l'acétone et la benzylidène-aniline.

Une solution alcoolique d'un mélange équimoléculaire de benzylidène-aniline et de benzylidène-acétone, laisse déposer, au bout de quelques jours, des cristaux jaunes qui, recristallisés dans l'alcool, se présentent sous forme d'aiguilles incolores, fondant à 205° et répondant à la formule $C^{23}H^{21}ON$.

Comme la triphénylpipéridone préparée à partir de l'acétone, ce corps donne une oxime, en petits cristaux brillants fondant à 220-221° et un produit de réduction par distillation sur la poudre de zinc, en belles aiguilles incolores fondant à 106-107°.

L'identité des deux composés $C^{23}H^{21}ON$ n'est donc pas douteuse.

Je tiens à faire remarquer que cette méthode de condensation est susceptible d'une certaine généralité. En effet, elle m'a permis de faire réagir sur les imines aromatiques, outre quelques autres cétones, un certain nombre d'aldéhydes grasses.

N° 183. — Nouvelles recherches sur le philothion ; par M. J. de REY-PAILHADE.

Depuis quelque temps, on a fait beaucoup d'expériences sur le philothion, mais les résultats ne sont pas concordants. J'ai repris cette étude, afin d'examiner les causes de ces divergences.

J'ai constaté en 1888, que les tissus animaux et la levure de bière traités par de l'alcool donnaient un liquide antiseptique doué de la propriété de produire de l'hydrogène sulfuré avec le soufre à la température de 40-45°, qui est la moyenne des températures physiologiques des êtres vivants. J'ai expliqué cette réaction au moyen de l'hypothèse suivante : les tissus vivants renferment une substance que j'ai appelée *philothion*, ayant la propriété d'hydrogéner le soufre à 40-45°. La précision de la température était indispensable, car on sait depuis longtemps que la plupart des matières organiques hydrogénées chauffées avec du soufre, dégagent de l'hydrogène sulfuré à des températures plus ou moins élevées. C'est la production de H^2S à basse température, qui carac-

térise le philothion et lui donne une importance considérable dans son rôle physiologique.

Donc d'après ma définition, une substance extraite d'un tissu vivant qui ne donne pas d'hydrogène sulfuré avec le soufre à 40-45°, ne contient pas de philothion.

On sait par les expériences de divers auteurs que la gélatine, la peptone et la caséine ne donnent pas H^2S avec le soufre à 45°, mais en fournissent au contraire à la température de l'ébullition; ces substances ne renferment pas de philothion; elles peuvent être du philothion légèrement modifié, mais elles ne sont pas du *vrai philothion*.

Cette propriété ou cette matière suivant mon hypothèse est modifiée par des influences faibles, comme vont le montrer les expériences relatées ci-après.

Tous les essais ont été faits invariablement par un chauffage d'une 1/2 heure à 40-45°, sauf indication contraire.

Groupe I. — On fait durcir un œuf de poule dans sa coquille, par une immersion de 10 minutes dans de l'eau bouillante, puis on sépare avec soin le jaune du blanc.

a) Le blanc coupé en menus morceaux est enfermé dans un tube de verre de 2 cc. de volume environ avec une petite bande de papier au sous-acétate de plomb; on ferme avec un bouchon. Le papier réactif noircit rapidement. La cuisson, qui a coagulé le blanc, a donc eu pour effet de produire de l'hydrogène sulfuré, car l'albumen non cuit n'en donne que des traces.

b) Le blanc coagulé est broyé finement et pendant longtemps dans un mortier pour éliminer l'hydrogène sulfuré inclus dans le tissu coagulé, jusqu'à ce qu'un essai préalable ne donne rien ou seulement des traces de H^2S. Remarquons que la réaction est un peu alcaline. On fait alors des essais comparatifs avec:

A, blanc d'œuf sans soufre, qui ne donne rien.
B, blanc d'œuf broyé avec du soufre qui ne donne rien aussi.

c) Le blanc d'œuf privé de H^2S est de nouveau broyé avec des additions successives d'acide acétique affaibli jusqu'à légère acidité.

Les essais A et B ne donnent pas de H^2S.

Donc, quand on chauffe l'albumen naturel d'œuf de poule à 100°, il y a production de H^2S et destruction du philothion.

Groupe II. — On agite dans un verre de l'albumen en ajoutant goutte à goutte de l'acide acétique cristallisable additionné de son volume d'eau, jusqu'à réaction légèrement acide. On chauffe pen-

dant 10 minutes au bain-marie d'eau bouillante ; il y a coagulation en masse. La réaction reste encore un peu acide.

a) Le coagulum est broyé dans un mortier et on fait deux essais comparatifs: A. B.

A, sans soufre ne donne que des traces de H^2S.
B, avec du soufre en produit assez abondamment.

b) Le coagulum actif est broyé et mis à bouillir pendant 5 minutes dans de l'eau chargée de 1 0/0 de carbonate de sodium cristallisé ; puis on filtre, on lave et après avoir enlevé l'excès d'eau en étendant les flocons sur du papier buvard, on l'essaye avec du soufre, mais il ne se produit plus d'hydrogène sulfuré.

Donc l'acide acétique ajouté à très faible dose à l'albumen naturel en modifie les propriétés : la production spontanée de H^2S à 100° est très diminuée ; mais le coagulum en donne beaucoup avec le soufre. Les carbonates alcalins affaiblis détruisent cette propriété du coagulum à 100°.

Groupe III. — On étend l'albumen de 20 fois son volume d'eau et on filtre. La réaction est à peine alcaline.

a) Cette liqueur portée à l'ébullition pendant 5 minutes, prend une teinte louche sans donner de coagulum, elle filtre trouble et mal. Il suffit d'y ajouter quelques gouttes d'une solution de chlorure de calcium pour obtenir un précipité se rassemblant bien. Ce précipité recueilli sur un filtre, lavé et essoré ne donne pas H^2S avec le soufre.

b) La liqueur additionnée de 1 gr. de carbonate de sodium cristallisé pour 200 cc. puis chauffée à l'ébullition donne une liqueur presque claire contenant de l'alcalialbumine, qui précipitée par neutralisation, puis essorée, ne donne plus H^2S avec le soufre ;

c) La liqueur acidifiée par 1 cc. d'acide acétique glacial pour 200 cc., puis chauffée, donne de l'acidalbumine qui précipitée et essorée ne fournit pas de H^2S avec le soufre ;

d) La liqueur acidifiée par l'acide acétique, aussi peu que possible, donne à l'ébullition des flocons légers qui essorés et essayés :

A, sans soufre ne donnent rien ou seulement des traces.
B, avec du soufre produisent H^2S.

e) Ces flocons actifs mis à bouillir pendant 5 minutes dans de l'eau à 1 0/0 d'acide acétique cristallisable ont conservé leur pouvoir vis-à-vis du soufre.

f) Ces flocons actifs de *d* bouillis pendant 5 minutes dans de

l'eau à 1 0/0 d'acide chlorhydrique à 22 B. n'ont pas perdu leur activité vis-à-vis du soufre.

Il ressort de ces expériences que 1° le philothion se détruit à chaud sous l'influence des carbonates alcalins faibles;

2° le philothion sous l'influence des acides très faibles et de la chaleur donne un coagulum qui possède encore la propriété d'agir sur le soufre. Ce coagulum perd son activité à chaud sous l'influence des carbonates alcalins affaiblis, mais non par l'action d'acides plus forts.

C'est une nouvelle preuve que pendant la coagulation l'albumine change de constitution. D'après M. Grimaux, la molécule d'albumine en se coagulant semble se souder à une molécule semblable en perdant une ou plusieurs molécules d'eau, comme cela arrive dans la formation des anhydrides.

L'albumine condensée par coagulation produit encore H^2S avec le soufre, mais elle diffère de l'albumine naturelle qui perd plus facilement son pouvoir d'agir sur le soufre, sous l'influence des acides.

MM. Abelous et Ribaut (1) ont donné 3 courbes de l'hydrogène sulfuré produit par l'action du soufre sur des solutions d'extraits d'organes d'animaux. Ces auteurs n'ont pas tenu compte du point de coagulation qui partage ces courbes en 2 parties parfaitement distinctes:

1° courbe allant de 40° à la température de coagulation, c'est la courbe du philothion physiologique;

2° courbe partant de la température de coagulation et au delà, c'est la courbe du philothion condensé par coagulation. Il est évident que cette courbe pourrait être dressée aussi pour des températures inférieures au point de coagulation.

Résultats. — Ces expériences préliminaires conduisent déjà aux résultats suivants:

Physiologie générale. — M. Heffter (2) a montré que la sérine du sang ne donne pas d'hydrogène sulfuré avec le soufre à 40-45°. Ce fait rapproché du pouvoir hydrogénant vis-à-vis du soufre des albumines intracellulaires des divers tissus (3), que j'ai prouvé des

(1) *Bull. Soc. chim.*, t. **31**. p. 698.

(2) Ueber die wirkung des Schwefels auf Eiweinkörper, dans *Zeitschrift fur die gesammte Biochemie*. Braunschweig, 1901.

(3) On trouvera toute la bibliographie du philothion dans *Philothion ou Hydrogénase*, publié dans le *Bulletin de la Société d'histoire naturelle de Toulouse*, 1900.

1890, démontre que les organes vivants en puisant dans le réservoir du système circulatoire l'albumine nécessaire à leur vie, lui impriment, en la rendant albumine intracellulaire, un caractère chimique nouveau: celui d'attaquer le soufre à une température plus basse, ce qui correspond évidemment à une énergie chimique plus considérable. C'est là un fait qui me paraît très important, car il rapproche sur un nouveau point les végétaux des animaux; puisque les cellules vivantes, qu'elles soient végétales ou animales, produisent avec les matériaux mis à leur disposition des substances plus actives chimiquement, destinées à faciliter l'accomplissement de leurs fonctions dans la nature.

Chimie. — La réaction du soufre sur les matières albuminoïdes permet:

1° de différencier l'ovalbumine et l'albumine intracellulaire de la sérine;

2° de classer l'ovalbumine parmi les albumines intracellulaires, comme déjà l'indiquait l'analyse des cendres de l'albumen d'œuf de poule; ces cendres sont, en effet, riches en sels de potassium;

3° de suivre la modification chimique subie par la sérine en s'incorporant dans une cellule vivante.

La propriété du philothion coagulé d'agir encore sur le soufre permet de le reconnaître dans les liquides en contonant peu. J'ai mis 0gr,5 d'ovalbumine sèche dans un litre d'urine normale, on porte à l'ébullition 1/2 litre de cette urine rendue très peu acide, le précipité est recueilli sur un filtre, lavé, essoré puis essayé au soufre, on observe la production d'hydrogène sulfuré.

Plusieurs urines d'albuminuriques que j'ai eu l'occasion d'examiner m'ont donné des résultats négatifs. L'extrait chloroformé de rein de cheval m'a fourni au contraire du philothion.

Il y aura lieu de rechercher si, dans certains cas, on ne trouve pas de philothion dans les urines albumineuses.

Je continue ces recherches qui déjà montrent que les raisons invoquées par divers auteurs pour dire que le philothion n'est pas une hydrogénase, n'ont aucune valeur.

EXTRAITS DES MÉMOIRES FRANÇAIS

Sur le point de fusion de l'or et la dilatation de quelques gaz entre 0° et 1000° ; Adrien JACQUEROD et F.-Louis PERROT (*C. R.*, t. **138**, p. 1032 ; 25.4.1904). — Les auteurs se sont proposés de déterminer en valeur absolue le point de fusion de l'or au moyen d'un thermomètre à volume constant à ampoule de silice.

Ce thermomètre a été rempli successivement d'azote, d'air atmosphérique, d'oxygène, d'acide carbonique et d'oxyde de carbone à des pressions initiales variées.

Au thermomètre à azote (pression initiale : 200 mm. env.), le point de fusion de l'or est voisin de 1067° (1067°,2 en moyenne de 3 déterminations). R. MARQUIS.

Sur le point de fusion de l'or ; Daniel BERTHELOT (*C. R.*, t. **138**, p. 1153 ; 9.5.1904). — L'auteur a ramené à l'échelle absolue les nombres obtenus récemment par différents observateurs et lui-même. Il obtient les résultats suivants :

	D. Berthelot (1898).	Holborn et Day (1900).	Jacquerod et Perrot (1904).
Fusion de l'or.....	1065°,6	1064°,3	1067°,4

R. MARQUIS.

Sur les poids atomiques de l'oxygène et de l'hydrogène et sur la valeur probable d'un rapport atomique ; Ph.-A. GUYE et Ed. MALLET (*C. R.*, t. **138**, p. 1034 ; 25.4.1904). — Les auteurs appliquent aux résultats des expériences de M. Morley la méthode d'interprétation de M. Vallier (*C. R.*, t. **128**, p. 654). Ils en déduisent les valeurs suivantes : O = 15.8787 pour H = 1 ou H = 1.00761 pour O = 16. R. MARQUIS.

Nouvelle méthode pour la détermination exacte du poids moléculaire des gaz permanents ; poids atomiques de l'hydrogène, du carbone et de l'azote ; Ph. A. GUYE (*C. R.*, t. **138**, p. 1213 ; 16.5.1904).

5 Octobre 1904 3e série, t. XXXI-XXXII, nos 18-19

BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

COMPRENANT

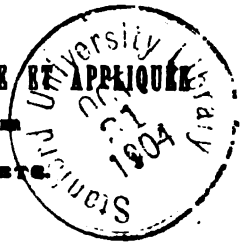
LE PROCÈS-VERBAL DES SÉANCES, LES MÉMOIRES

PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ

L'ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

PUBLIÉS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER

LA REVUE DES BREVETS, ETC.



COMMISSION D'IMPRESSION :

MM. G. ANDRÉ, V. AUGER, A. BÉHAL, G. BERTRAND, A. GAUTIER, M. HANRIOT, H. MOISSAN.

RÉDACTEURS :

MM. P. ADAM, V. AUGER, BLAISE, L. BOURGEOIS, L. BOUVEAULT, BURCKER, COPAUX, A. CORVISY, M. DELACRE, DESGREZ, J. DUPONT, FERNBACH, FREUNDLER, HÉBERT, LAMBLING, LESPIEAU, MARQUIS, F. REVERDIN, TH. SCHNEIDER, SIMON, VALEUR, VÈZES, WAHL, ED. WILLM.

Secrétaire de la rédaction : M. BÉHAL.

Ce numéro contient :

Procès-verbaux et Mémoires..... Tome XXXI, p. 993 à 1120
Analyse des Travaux étrangers..... Tome XXXII, p. 993 à 1072

Le *Bulletin* paraît en deux parties : **Mémoires — Travaux étrangers**, destinées à être, en fin d'année, classées et reliées séparément. Il est servi gratuitement à tous les membres de la Société.

Les personnes étrangères à la Société peuvent s'abonner aux prix suivants :

UN AN : Paris, 30 fr. — Départements, 32 fr. — Union postale, 33 fr.

Périodicité bi-mensuelle (5 et 20 de chaque mois).

Les abonnements peuvent être pris aux bureaux de la Société, 8, rue Favart.

PARIS

MASSON ET Cie, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, Boulevard Saint-Germain (6e)

1904

JOURNAL DE CHIMIE PHYSIQUE

A la suite d'un arrangement passé avec l'Editeur du « Journal de Chimie physique », le prix de l'abonnement à ce recueil a été réduit de 25 fr. à 22 fr. par volume pour les Membres de la Société Chimique.

Pour être admises au bénéfice de ce prix réduit, les demandes d'abonnement doivent être adressées DIRECTEMENT à l'Administration du « Journal de Chimie physique », 4, rue du Vieux-Collège, à Genève, accompagnées d'un mandat-postal de 22 fr. et d'une bande justificative du « Bulletin de la Société Chimique » de l'année courante.

GRANDS PRIX

PARIS 1889 & 1900

DE LAIRE & Cie

92, Rue Saint-Charles, PARIS

PRODUITS DE CHIMIE ORGANIQUE

USINES

92, Rue Saint-Charles et Quai des Moulineaux, 47

(PARIS) — (ISSY)

INSTRUMENTS DE PRÉCISION EN VERRE

CONSTRUCTEUR

G. BERLEMONT, 11, rue Cujas — Paris.

Chargé des Cours du Travail du Verre à l'École de Physique et de Chimie et à la Faculté des Sciences de Paris.

INSTALLATION TECHNIQUE DE LABORATOIRES SCIENTIFIQUES ET INDUSTRIELS

VERRERIE, TERRE, GRÈS, PORCELAINE, CHAUFFAGE. Téléphone 807-33

SOMMAIRE DES N°s 18-19

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

PAGES.

[illegible] (L.) et René Lequeux. Action de l'acide nitreux sur les chlores p-crésiques [illegible] 1059

[illegible] (L.) et René Lequeux. Action des dérivés de l'acide nitreux sur les chlores p-crésiques [illegible]. Préparation des éthers et des nitrites correspondants (II) 1095

[illegible] (L.) et René Lequeux. Théorie de la transformation des chlores p-crésiques nitrosés en éthers correspondants (III) 1051

[illegible] (E.) et Max. Hebert. Recherches sur l'acidité crésylée 1107

[illegible] (E.). Fluorure des silicates et autres corps, extrait, découvert, situé et peut-être [illegible] 1090

[illegible] (E.). Colorants, emballages, dosages de crésotiques, porcelaines, faïences, etc. 1091

[illegible] (E.). Teinture avec des matières colorantes dérivées de l'aniline personnelles 1093

[illegible] (Albert) et A. de Schulten. Sur quelques métaux du cuivre cristallisés 1071

[illegible] (Edouard). Action du zinc sur les dissolutions de sulfure 1074

[illegible] A.) et L. Brullé. Essais des alliages de platine, d'or et d'argent 1079

[illegible] (Edmond). Recherches dans le groupe de la phénylbarbiturique 1084

[illegible] (René). Sur les dérivés et les acides α-crésylés ou acroses des éthers et des acides [illegible] (IV) 1093

[illegible] (Henri). Sur les combinaisons des sucres réducteurs 1099

[illegible] (Henri). Nouvelles recherches sur la densité du Soleil 777

[illegible] (Henri). Sur la présence de l'argent dans les eaux des fumerolles de la Guadeloupe ... 1101

[illegible] (Henri). Sur quelques constantes physiques des fluorures de phosphore 1104

[illegible] (Henri). Action de carbone sur la chaux vive à la température de fusion du platine 1106

[illegible] (Henri) et Henri de Jassenoy. Renseignements sur la densité du chlore 1107

[illegible] (Henri) et R. Hoffmann. Sur un nouveau carbure de molybdène MoC 1110

[illegible] (Henri) et O'Farrelly. Sur la dissociation d'un mélange de deux métaux 1077

[illegible] (Henri) et F. Siemens. Sur la solubilité du silicium dans le zinc et dans le plomb ... 1080

[illegible] (Henri) et F. Siemens. Action du silicium sur l'eau à une température voisine du rouge. 1084

[illegible] (Henri) et F. Siemens. Étude de la solubilité du silicium dans l'argent. Sur une variété cristalline soluble dans l'acide fluorhydrique 1091

[illegible] (E.) et V. Gassiot. Dosage volumétrique du zinc en minerais 1094

[illegible] (Frédéric) et Auguste Bayer. Ethers thiocrésylphosphoriques du 3chlor-4-méthylphénol [illegible] 1073

[illegible] (L.) et G. Bonnefoy. De la présence de l'hydrogène dans la pierre 1088

[illegible]. Sur quelques substances contenues dans les bières à capsule 1097

[illegible] (A.) et M. Guillot. Sur la solubilité remarquable de l'arsenic en [illegible] 1054

[illegible] (Raoul). Nouveau réfrigérant et nouvelle colonne à distiller dans le vide ou à la [illegible] 1116

BIBLIOGRAPHIE.

[illegible] (Henri). Traité de Chimie minérale 1120

VIENT DE PARAITRE :

La deuxième partie de la table du **Bulletin de la Société chimique** de 1889 à 1898 (117 pages), rédigée par Th. Schneider, ancien Secrétaire de la Rédaction du *Bulletin de la Société chimique*.

Prix . . . . . **20 francs**

Pour les deux tables.

En vente chez MASSON ET Cie, Éditeurs.

SUITE DU SOMMAIRE

ANALYSE DES TRAVAUX ÉTRANGERS.

Chimie générale.

Pages

BARGER (George). Une méthode microscopique pour la détermination des poids moléculaires.....
BARNER (H. T.) et S. B. LUCAS. Sur la pile Weston.....
BODLANDER (G.). Sur quelques combinaisons métalliques complexes.....
PATTEN (Harrison Eastman). Courbes de décomposition du chlorure de lithium dans les alcools; dépôt électrolytique de lithium.....
PLOTNIKOF (V. A.). Conductivité électrique des dissolutions dans le brome.....
SMITH (G. Mc P.). Action de l'amalgame de sodium sur les solutions des sels de potassium et action de l'amalgame de potassium sur les solutions des sels de sodium.....
TSENTNERSCHWER. Température critique des dissolutions.....
ZOUBOF (P.). Détermination de la chaleur de combustion de quelques alcools de la série grasse et d'une oxime.....

Chimie minérale.

BLIX (M.). Action du sulfure de carbone sur le tétrabromure de silicium en présence de bromure d'aluminium; formation de silicothiurée $SiS(NH^2)^2$ en partant du sulfobromure de silicium $SiSBr^2$.....
BLIX (M.) et W. WIRBELAUER. Sur le sulfochlorure de silicium $SiSCl^2$, l'imidure de silicium $Si(NH)^2$, l'imido-azoture de silicium, Si^2N^3H (silicam) et l'azoture de silicium.....
BODLANDER (G.) et W. EBERLEIN. Sur la composition des combinaisons d'argent avec la méthylamine et l'éthylamine existant en solution.....

Chimie organique.

ACREE (S. F.). Nouveaux dérivés des isocyanates : chlorhydrates de carbonylhydrazines.....
ACREE (S. F.). Sur la constitution du phénylurazol. Réaction avec le diazométhane.....
AFARINE (J.). Sur l'acide de la canneberge.....
BAMBERGER (E.). Sur l'isomérie des diazoïques.....
BAMBERGER (E.) et F. ELGER. Contribution à l'étude des anthraniles.....
BAMBERGER (E.) et J. FREI. Sur les tétrazoïques mixtes.....
BAMBERGER (E.) et R. HUBNER. Sur les trois nitronitrosobenzènes isomériques.....
BAMBERGER (E.) et R. HUBNER. Sur la réduction des azoïques orthonitrés.....
BAMBERGER (E.) et R. HUBNER. Oxydation de la p-phénylène-diamine.....
BAMBERGER (E.) et R. SELIGMAN. Remarques sur l'oxydation de l'éthylène-diamine.....
BILLETER (O. C.). Action du cyanate d'argent sur les chlorures d'acides; sur l'isocyanate d'éthyle.....
BILLETER (O. C.). Action du cyanate d'argent sur les chlorures d'acides; isocyanate de benzoyle.....
BRAUN (J. v.). Sur une nouvelle classe de dithio-uréthanes colorés.....
BRAUN (J. v.) et R. SCHWARZ. Sur les oximes d'urées.....
BRUHL (J. W.). Sur les propriétés optiques et la constitution des nitroso-alcoyluréthanes et de l'anthranile (I).....
BRUHL (J. W.). Sur les propriétés optiques et la constitution des nitroso-alcoyluréthanes et de l'anthranile (II).....
BUCHNER (E.) et PERKEL. Sur les dérivés hydrogénés du phényl-4-pyrazol et sur l'acide cis-phényl-1-transtriméthylène-dicarbonique.....
BUSCH (M.). Contribution à l'étude des deux acides phénylhydrazino-acétiques.....
CHATTAWAY (Frédérick Daniel). Réarrangement intramoléculaire dans les dérivés des aminocétones aromatiques.....
CHATTAWAY (Frédérick Daniel). Changement isomérique des diacylanilides en acylaminocétones.....
CHATTAWAY (Frédérick Daniel) et William Henry LEWIS. Changement isomérique des diacylanilides en acylaminocétones. Transformation des dibenzoyltoluidines en benzoylaminométhylbenzophénones isomériques.....
CHATTAWAY (Frédérick Daniel) et John Mello WADMARE. Dérivés des anilines substituées en grand nombre de fois.....
COHEN (Julius Berend) et James MILLER. L'influence de la substitution dans les noyaux sur l'oxydabilité de la chaîne latérale (I). Oxydation des mono- et dichlorotoluènes.....
CROSSLEY (Arthur William). Composés aromatiques obtenus avec les séries hydroaromatiques (1re partie). L'action du brome sur le 3:5-dichloro-1:1-diméthyl-$\Delta^{2,4}$-dihydrobenzène.....
DECKER (H.) et B. SOLONINA. Sur la structure des matières colorantes nitrosées du thymol (I).
DECKER (H.) et B. SOLONINA. Sur la structure des matières colorantes nitrosées du thymol (II).
DIELS (O.) et A. VOM DORP. Constitution des monosémicarbazones et des acétylhydrazones des α-dicétones.....
DIELS (O.) et M. LIEBERMANN. Sur quelques nouveaux dérivés cyanuriques.....
EULER (H.). Sur les diazo-éthers.....
EULER (H.). Action des anilines sur les nitrites alcooliques en solution alcaline.....
FRANCIS (Francis Ernest) et Oliver Charles Minty DAVIS. L'action du sulfure d'azote sur les substances organiques (1re partie).....
FREUND (Martin). Sur la cytisine.....
GABRIEL (S.). Sur le passage des phtalazines aux pyridazines.....
GABRIEL (S.) et J. COLMAN. Contribution à l'étude de la pyrimidine et des pyrimidines méthylées.....
HANTZSCH (A.). Réponse à la note de M. Euler sur les diazoïques.....
HELLER (G.). Contribution à l'étude de l'anthranile.....
HUMAN (A.) et H. WEIL. Contribution à l'étude de l'aldéhyde m.-oxybenzoïque et des composés analogues.....

BULLETIN DE LA SOCIETE CHIMIQUE DE PARIS

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 184. — Nouvelles recherches sur la densité du fluor ; par M. Henri MOISSAN.

Après avoir isolé et préparé le fluor à l'état de pureté, nous en avons pris la densité au moyen d'un petit flacon de platine (1), dont la forme était analogue à l'appareil de Chancel. Bien que cet appareil ne pût contenir que 100 cc. de gaz, à cause de sa facile conductibilité pour la chaleur, il nous a permis d'obtenir le nombre 1,260. Ce chiffre différait donc un peu de la densité théorique obtenue en multipliant la densité de l'hydrogène 0,06927 par le poids atomique ordinaire du fluor 19. Cette densité théorique était de 1,316. Le chiffre expérimental que nous avons obtenu étant inférieur au chiffre théorique, M. Brauner s'est demandé si le gaz, préparé dans nos appareils à électrolyse, ne renfermait pas un certain nombre d'atomes libres de fluor F. mélangé aux molécules F^2 (2). Cette interprétation pouvait rendre compte de la puissante affinité chimique du fluor.

Comme nous avons démontré, depuis ces premières recherches, que le fluor, bien exempt d'acide fluorhydrique, n'attaquait pas le verre, nous avons pu reprendre cette détermination dans de nouvelles conditions.

Depuis que nous avons utilisé l'emploi d'un mélange d'acétone et d'acide carbonique (3) pour refroidir, à — 80°, le petit condenseur qui fait suite à notre appareil à électrolyse, nous avons supprimé, dans toutes nos préparations du fluor, les deux tubes à

1 H. Moissan, Le fluor et ses composés (Steinheil, editeur. Paris, 1900, p. 87; *C. R.*, 1889, t. **109**, p. 861).

2 Brauner, *Zeit. anorg. Ch.*, 1894, t. 7, p. 1.

3 H. Moissan, Sur une nouvelle manipulation des gaz liquéfiés en tubes scellés (*Bull. Soc. chim.*, 1902, t. **27**, p. 1209).

fluorure de sodium qui devaient retenir les dernières traces d'acide fluorhydrique. Nous avons cru cependant devoir les rétablir pour cette détermination de la densité du fluor. Ces tubes servaient aussi à ramener le gaz à la température du laboratoire.

Un ballon de Chancel, bien sec et débarrassé des poussières organiques qu'il pouvait contenir, est rempli, tout d'abord, d'azote pur et sec à une température et sous une pression déterminée. On le pèse ensuite en faisant la tare au moyen d'un ballon de verre identique. Ce ballon est rempli de fluor et on le pèse à nouveau en notant la température et la pression. La différence entre les deux pesées permet de déterminer le poids du fluor et, par suite, la densité de ce gaz lorsque l'on connaît le volume du ballon.

Dans la première partie de l'expérience, on s'assure que le ballon est plein d'azote pur, en faisant l'analyse d'un échantillon du gaz qui traverse l'appareil.

Comme il n'est pas possible d'opérer de même avec le fluor, il faut tenir compte de l'azote qui reste dans le ballon après la pesée. Pour cela on retourne l'appareil sur de l'eau bouillie et l'on ouvre le robinet supérieur. L'eau qui entre dans le ballon est décomposée par le fluor et fournit de l'oxygène ozonisé qui est ramené à l'état d'oxygène par une simple élévation de la température obtenue en chauffant légèrement le fond du ballon. Le gaz restant est mesuré : soit V', son volume. Par l'analyse, on détermine exactement le volume V'' d'azote qu'il contient. Si V est le volume du ballon, le volume du fluor sera $V^F = V - V''$. On aurait pu déduire directement le volume du fluor du volume d'oxygène correspondant à V', d'après l'analyse du mélange. Mais ce volume V, qui est voisin de 75 à 80 cc. ne peut être lu dans une éprouvette avec une grande précision. Au contraire, le volume V du ballon peut être déterminé par double pesée avec une erreur inférieure à $0^{cc},1$. Le petit volume de l'azote peut être aussi déterminé avec une grande exactitude.

Disposition des expériences (1). — Cette détermination a été conduite de la façon suivante : un gazomètre était rempli d'azote préparé par un procédé chimique et ne renfermant pas plus de 1 p. 100 d'oxygène. Ce gaz impur est alors chassé dans un long tube de porcelaine chauffé et rempli d'une colonne de tournure de cuivre, préparée avec soin. Le gaz est ensuite séché par de l'acide

(1) Ces expériences ont été faites dans une salle qui n'était pas chauffée et dont la température était peu variable.

sulfurique, puis par de la potasse fondue. A la sortie du sécheur, l'azote est rigoureusement pur et sec. Ce gaz traverse ensuite un robinet à trois voies dont l'une des voies communique avec le ballon de Chancel et l'autre avec l'appareil à fluor. Au début de l'expérience, on remplit tout l'appareil d'azote; enfin, comme la précision de cette détermination dépend en grande partie de la mesure exacte de la température du gaz, nous avons disposé un thermomètre très sensible indiquant facilement le 1/10e de degré dans le tube de verre qui joint le ballon de Chancel au robinet à trois voies. En un mot, nous pouvons faire traverser le ballon de Chancel par un courant pur et sec d'azote, et à un moment donné, grâce au robinet à trois voies, le faire traverser par un courant de fluor.

Le gaz qui sort du ballon de Chancel peut être recueilli, au besoin, sur le mercure et analysé. Dans la première partie de l'expérience (ballon plein d'azote) on enlève le tube adducteur lorsque l'appareil est rempli d'azote pur et sec pour que la pression soit égale à la pression atmosphérique. On prend la température du gaz, la pression, on ferme le ballon et, avec une pince en bois, il est porté sur la balance où son poids est déterminé par double pesée.

Dans la deuxième partie de l'expérience, on réunit la tubulure du ballon de Chancel à la branche du robinet à trois voies qui contient le thermomètre. Cette réunion se fait de la façon suivante : les deux tubes ont été choisis, au préalable, de façon qu'ils puissent entrer à frottement très doux l'un dans l'autre. Une goutte de paraffine est versée à l'extrémité du tube extérieur de plus grand diamètre et l'on obtient ainsi une fermeture suffisante, la paraffine étant protégée par le même cylindre gazeux inerte qui reste dans l'espace annulaire.

Après que l'on a fait passer plusieurs litres de fluor à travers le ballon en faisant arriver régulièrement ce gaz à la partie inférieure de l'appareil, on note la température, la pression, puis l'on ferme le ballon. On gratte soigneusement la gouttelette de paraffine de la tubulure latérale en évitant de toucher au ballon, puis on le porte sur la balance et on le pèse comme précédemment.

Le ballon est ensuite retourné sur la cuve à eau ; on l'ouvre et après absorption, puis décomposition de l'ozone, on recueille le gaz restant dans une éprouvette graduée.

Le volume en est déterminé. Enfin, on fait une double analyse de ce gaz sur une dizaine de centimètres cubes.

Tous ces éléments permettent de déterminer la densité du gaz.

Soient P^N et P^F les poids du ballon plein d'azote, puis de fluor, et soit P^{air} le poids du ballon tare, nous avons :

$$P^N + 5^{gr},0370 = P^{air}; \quad T = 17°,4; \quad H = 739,90;$$
$$P^F + 4^{gr},9742 = P^{air}; \quad T = 17°,5; \quad H = 740,85;$$

d'où :

$$P^F = P^N + 0^{gr},0628.$$

Calculons P^{Az}. Le poids du litre d'azote pris à 0° et à 760 mm. étant $1^{gr},251$ et le volume du ballon $159^{cc},2$ nous avons :

$$P^N = 159^{cc},2 \times \frac{739,9}{760} \times \frac{1}{1+0,00366 \times 17,4} \times 1,251 = 181^{mgr},05;$$

d'où :

$$P^F = P^N + 0^{gr},0628 = 181^{mgr},05 + 62^{mgr},88 = 243^{mgr},85.$$

Après décomposition de l'eau par le fluor, il restait dans le ballon le volume V' :

$$V' = 62^{cc},5; \quad T = 15°; \quad H = 742,3.$$

Nous avons pris $11^{cc},5$ du mélange qui, après analyse, soit par le pyrogallate, soit par le phosphore à chaud, nous a fourni un résidu de $1^{cc},05$.

Le volume d'azote qui restait dans le ballon, ramené à 0° et à 760 mm., est donc :

$$62^{cc},5 \times \frac{1,05}{11,5} \times \frac{742,3}{760} \times \frac{1}{1+0,00366 \times 15} = 5^{cc},28.$$

Le poids de cet azote résiduel est de $5,28 \times 1,251 = 6^{mgr},60$.

Le volume du mélange de fluor et d'azote, ramené à 0° et à 760 mm., était :

$$159^{cc},2 \times \frac{1}{1+0,00366 \times 17,5} \times \frac{740,85}{760} = 145^{cc},86.$$

Nous avons donc, en désignant par P et par V, le poids et le volume du fluor :

$$P = 243,85 - 6,60 = 237^{mgr},25.$$

Poids du litre à 0° et à 760^{mm} : $\frac{P}{V} = 1,694.$

$$V = 145,86 - 5,28 = 140^{cc},57.$$

Densité : $\frac{P}{V \times 1,293} = 1,298.$

Trois autres déterminations ont été faites avec le même appa-

reil et en prenant les mêmes précautions. Les chiffres obtenus sont très voisins.

En résumé, ces nouvelles expériences nous ont donné les chiffres : 1,298, 1,319, 1,313, 1,312, soit pour les quatre expériences qui ont été répétées dans les mêmes conditions, la moyenne de 1,31. La densité théorique serait, d'après nos déterminations (1), du poids atomique du fluor :

$$0{,}06927 \times 19{,}05 = 1{,}319.$$

Par conséquent, les deux chiffres sont très voisins et nous pouvons admettre comme densité expérimentale du fluor le chiffre 1,31. Ces recherches doivent donc éloigner toute idée de l'existence d'atomes libres dans le gaz fluor.

N° 185. — Recherches sur la densité du chlore; par MM. Henri MOISSAN et BINET du JASSONEIX.

La détermination de la densité du chlore a fait le sujet de nombreux travaux. Du reste, cette expérience est assez difficile à réaliser, d'abord parce que la préparation du chlore pur est une opération chimique délicate, et ensuite parce que ce gaz attaque la plupart des métaux et des matières organiques hydrogénées : suif, caoutchouc, gomme laque.

Gay-Lussac et Thénard (2) ont exécuté, en 1811, une bonne détermination de la densité du chlore; ils ont donné le chiffre 2,47. Bunsen a indiqué, plus tard, le chiffre 2,4482. Ludwig (3) en 1868, est arrivé au nombre 2,4807 à + 20°. Il a fait une série de déterminations de 20° à 200° et ses chiffres proviennent d'un grand nombre d'expériences. Jahn (4) a trouvé à la température de 20° le nombre 2,4821. Enfin M. Leduc (5) dans deux séries de recherches, a donné les chiffres 2,489 puis 2,491. La première détermination a porté sur un échantillon de chlore industriel liquéfié; la seconde sur un gaz préparé en décomposant le bichromate de potassium par l'acide chlorhydrique. M. Leduc regarde le dernier chiffre comme le plus exact.

(1) H. Moissan, Recherches sur le poids atomique du fluor (*C. R.*, 1890, t. **111**, p. 570).

(2) Gay-Lussac et Thénard, *Recherches physico-chimiques*, 1811, t. **2**, p. 125.

(3) Ludwig, *D. ch. G.*, 1868, t. **1**, p. 232.

(4) Jahn, *D. ch. G.*, 1882, t. **15**, p. 1242.

(5) Leduc, *Comptes rendus*, 1893, t. **116**, p. 968; 1897, t. **125**, p. 571.

Nous avons été amenés à reprendre cette densité, et nous avons fait varier successivement nos méthodes dans des expériences que nous résumons aujourd'hui.

Nos déterminations ont toujours été faites, soit à la température ordinaire, soit à 0°, et nous n'avons pas abordé l'importante question de la densité du chlore aux différentes températures, question qui a été élucidée par les beaux travaux et la discussion de V. et de C. Meyer, de Sulheim, de Meyer et Crafts et de Lieben.

Dans la détermination de la densité du chlore, nous avons à considérer deux points importants : 1° préparer du chlore pur; 2° déterminer la densité dans un ballon de verre sans robinet, ne renfermant ni air ni humidité.

Préparation du chlore. — Le chlore était préparé dans un appareil entièrement en verre, ne comprenant ni liège, ni caoutchouc, ni gomme laque. Cet appareil était muni d'un tube de sûreté à mercure recouvert d'acide sulfurique, dont la hauteur était supérieure à 76 cm. pour éviter toute rentrée d'air par dépression. Le chlore provenait de l'action de l'acide chlorhydrique pur et concentré sur du bioxyde de manganèse naturel de très bonne qualité et lavé au préalable par de l'acide chlorhydrique étendu. Nous avions préparé nous-mêmes l'acide chlorhydrique en partant de chlorure de sodium purifié par différentes cristallisations et d'acide sulfurique pur. Le chlore était lavé dans deux barboteurs contenant de l'eau distillée. Il perdait les dernières traces d'acide chlorhydrique qu'il pouvait entraîner en passant sur une colonne de bioxyde de manganèse superficiellement poreux et chauffé au bain-marie à 50°. Il était enfin desséché en transvasant trois barboteurs à acide sulfurique concentré, puis de longs tubes de verre remplis de chlorure de calcium fondu; finalement il passait dans un tube à boules décrit par l'un de nous (1) et maintenu à la température de — 30°.

Nous avons effectué avec ce chlore gazeux trois séries de déterminations :

Première série d'expériences. — Des ballons de verre à long col effilé, ont été remplis de chlore sec par déplacement de l'air, en utilisant la grande densité de ce gaz, puis scellés à la température connue d'un bain d'eau d'une grande masse. Après une pesée, effectuée avec un ballon compensateur comme tare, le chlore était absorbé par une solution de soude exactement privée d'air. Il res-

(1) H. Moissan, Description d'un nouvel appareil pour la préparation des gaz purs (*Bull. Soc. chim.*, 1904, t. 31, p. 714).

tait toujours une petite bulle résiduelle dont il était tenu compte. Le ballon, lavé et séché, était ensuite pesé plein d'air atmosphérique, puis jaugé à l'eau distillée. Pour ces premières expériences, nous employons donc la méthode de Dumas. Nous avons obtenu ainsi les chiffres suivants :

	Pression.	Température.	Densité.
1.....	770^{mm}	12°5	2,468
2.....	751	12,5	2,506
3.....	765	10,0	2,424
4.....	763	12,6	2,478
5.....	762,1	10,0	2,456

Dans cette première série de déterminations, la moyenne était donc de 2,4666 et l'écart maximum, entre deux expériences, était de 0,082. La présence constante d'un résidu non absorbable par une solution alcaline, l'impossibilité de dessécher complètement un ballon de verre rempli par déplacement et l'incertitude qui règne sur les conditions de la deuxième pesée nous ont conduits bientôt à employer une autre méthode.

Deuxième série d'expériences. — Le chlore était préparé comme nous l'avons indiqué précédemment; puis, pour obtenir ce gaz bien exempt d'air, nous avons commencé par le liquéfier au moyen d'un mélange d'acétone et d'acide carbonique (1). Nous avons employé, pour le conserver, de petites ampoules de verre de 4 cc. environ, renfermant à peu près 2^{cc},5 de chlore liquide. De plus, nous avons fait le vide, au préalable, dans le ballon à densité, renfermant la petite ampoule scellée pleine de chlore liquide, de façon à avoir un appareil aussi exempt d'air que possible. Le détail de nos manipulations paraîtra aux *Annales de chimie et de physique* dans un mémoire qui est à l'impression.

Nous avons obtenu ainsi les chiffres suivants :

	Pression.	Température.	Densité.
6.....	754^{mm}	0°	2,494
7.....	750	0	2,489

Nous n'avons pas tardé à remarquer que la dessiccation du chlore par le chlorure de calcium était très difficile à obtenir. Pour avoir une bonne dessiccation, il fallait employer un courant de gaz très lent. Nous avons alors varié légèrement notre *modus faciendi*, et nous avons recueilli une vingtaine de centimètres cubes de

(1) H. MOISSAN, *Comptes rendus*, 1901, t. 133, p. 768.

chlore liquide dans un tube de verre qui contenait des fragments de chlorure de calcium bien déshydraté; ce tube était scellé et le chlore liquide restait en contact pendant plusieurs semaines avec le chlorure de calcium. On préparait enfin de petites ampoules comme nous l'avons indiqué précédemment et la densité du chlore était ensuite déterminée.

Ces nouvelles expériences nous ont donné les nombres suivants :

	Pression.	Température.	Densité.
8.....	761^{mm}	0°	2,433
9.....	759	0	2,509
10.....	759	0	2,468
11.....	753	0	2,335

Ces dernières déterminations comportent un certain nombre de causes d'erreur que nous discuterons dans le mémoire, mais dont la principale est due à la détente brusque du chlore : lorsque ce liquide passe à l'état gazeux, il produit une série d'ébullitions qui amènent des oscillations dans la pression intérieure du ballon et qui font, en dernier lieu, rentrer une petite quantité d'air dans l'appareil.

Troisième série d'expériences. — Pour éviter les inconvénients de la méthode précédente, nous avons fait écouler l'excès de chlore du ballon, maintenu à 0°, par un orifice absolument capillaire. De cette façon, il n'y a pas de refroidissement par une détente trop brusque et il ne se produit pas de rentrée d'air.

D'autre part, après avoir pesé le ballon plein de chlore sec à 0°, sous la pression atmosphérique, il nous a semblé que le seul moyen d'éviter les incertitudes sur le poids d'air qui remplissait le ballon, quand on le pesait plein de ce gaz, consistait à le peser rigoureusement vide. On le jauge ensuite sur une bonne balance, opération qui est relativement facile. Nous avons obtenu ainsi les nombres ci-dessous :

	Pression.	Température.	Densité.
12.....	762^{mm}2	0°	2,494
13.....	756,5	0	2,487
14.....	758,9	0	2,486
15.....	756,2	0	2,493

Cette nouvelle série d'expériences nous a donné des chiffres assez concordants dont la moyenne est de 2,490 et dont l'écart maximum entre les chiffres extrêmes n'est plus que de 0,008.

Mais nous avions encore une petite cause d'erreur à éliminer, cause qui tient à ce que le chlore liquide renferme une certaine

quantité de gaz en solution. On voit, en effet, au moment où le chlore liquide passe à l'état solide, des gaz se dégager brusquement dans l'axe de la masse jaune en partie solidifiée. Nous avons alors repris ces déterminations avec du chlore qui avait été liquéfié, puis solidifié dans nos petites ampoules de verre, et au-dessus duquel on avait fait le vide, avec une trompe à mercure à double chute, avant de sceller le tube. En opérant dans les mêmes conditions que précédemment, nous avons obtenu les chiffres suivants :

	Pression.	Température.	Densité.
16.....	757mm7	0°	2,488
17.....	760,6	0	2,492

Nous estimons que ces dernières déterminations sont les plus exactes de notre travail; elles ne diffèrent que de 0,004. Nous en avons pris la moyenne : 2,490, chiffre qui se confond avec la moyenne de la série précédente, et nous regardons ce nombre comme représentant la densité la plus rapprochée du chlore qui ait été obtenue jusqu'ici.

Nous avons discuté pour cette dernière série, comme pour les précédentes, les conditions diverses de l'expérience : pesées, détermination de la pression atmosphérique, jaugeage du ballon, etc., et nous avons étudié l'étendue de ces différentes causes d'erreur dans nos déterminations.

Conclusions. — En résumé, nous voyons que, si nous prenons la densité du chlore par la méthode de Dumas, en opérant sur du chlore préparé dans les conditions ordinaires, la densité peut osciller entre 2,424 et 2,506.

Les principales causes d'erreur de ces déterminations sont : 1° la présence de l'air qui vient du ballon à densité, et qui, de plus, a été amené par le courant de chlore; 2° la difficulté de sécher complètement le gaz chlore; 3° quand on utilise le chlore liquéfié, la solubilité de différents gaz dans ce liquide.

En éliminant successivement toutes ces causes d'erreur, nous sommes arrivés à trouver, pour la densité à la température de 0°, du chlore extrait du chlorure de sodium, le nombre 2,490.

N° 186. — Sur la présence de l'argon dans les gaz des fumerolles de la Guadeloupe ; par M. H. MOISSAN.

Notre confrère, M. A. Lacroix, ayant eu l'obligeance de recueillir à notre intention quelques échantillons de gaz des fumerolles de la Guadeloupe, nous en donnons aujourd'hui l'analyse.

Ces échantillons présentent un certain intérêt, en particulier le premier, qui a été recueilli par déplacement au fond d'une dépression de terrain qui formait cuvette et qui était remplie d'eau à 96°. Les gaz ainsi obtenus ne peuvent donc pas être souillés d'air atmosphérique. Les flacons ont été fermés dans l'eau chaude acide, au milieu de laquelle barbotaient les bulles gazeuses. Lorsque nous avons ouvert ces flacons sur la cuve à mercure, une forte dépression nous a indiqué que nos appareils avaient bien conservé le vide partiel qui résultait de l'augmentation de température des gaz au moment où ils avaient été recueillis.

Une analyse quantitative nous a démontré que ces gaz étaient très différents de ceux des fumerolles de la Martinique. Ils ne renferment ni méthane, ni hydrogène, ni oxyde de carbone.

Guadeloupe. Fumerolles du Nord. — Le gaz, contenu dans un flacon de 1 litre, était, bien entendu, saturé de vapeur d'eau. Il noircissait légèrement le mercure dès qu'il était à son contact et renfermait des traces de gaz acide chlorhydrique.

Comme gaz absorbable par la potasse, il ne contenait que de l'acide carbonique et de l'hydrogène sulfuré. Ce dernier composé a été séparé par une solution de sulfate de cuivre. L'oxygène, qui s'y trouvait en petite quantité, a été analysé par le pyrogallate de potassium. Le résidu inabsorbable ne donnait pas de vapeur d'eau et d'acide carbonique par détonation avec l'oxygène (1).

Il ne diminuait pas de volume au contact du brome et du sous-chlorure de cuivre en solution acide. Enfin, nous avons pu doser, dans le gaz restant, l'argon au moyen du calcium métallique (2). Nous avons obtenu ainsi les chiffres suivants :

Eau	gaz saturé
Acide chlorhydrique	traces
Vapeur de soufre	traces
Hydrogène sulfuré	$2^{cc},7$
Acide carbonique	52,8
Oxygène	7,5
Azote	36,07
Argon	0,73
Carbures d'hydrogène	néant
Oxyde de carbure	néant

(1) Nous avons vérifié par la réaction de Stockes que ce gaz ne renfermait pas trace d'oxyde de carbone.

(2) H. Moissan, Sur le dosage de l'argon dans l'air atmosphérique (*Bull. Soc. chim.*, 1904, t. 31, p. 729).

La petite quantité de liquide qui était restée dans le flacon au moment où l'on a recueilli les gaz présentait une réaction acide, contenait de l'hydrogène sulfuré, un peu d'acide chlorhydrique, des traces de fer et de chaux et du soufre en suspension. Ce liquide ne renfermait pas d'acide sulfurique.

Guadeloupe. Fumerolle Napoléon. — Les mêmes procédés, appliqués aux gaz de la fumerolle Napoléon, nous ont donné les résultats ci-dessous :

Eau	gaz saturé
Acide chlorhydrique	néant
Vapeur de soufre	traces
Hydrogène sulfuré	4cc,5
Acide carbonique	69,5
Oxygène	2,7
Azote	22,32
Argon	0,68
Hydrogène	néant
Carbures d'hydrogène	néant
Oxyde de carbone	néant

Le liquide qui restait dans le flacon était très acide, saturé d'acide carbonique ; il ne contenait pas d'acide chlorhydrique, mais renfermait une notable quantité d'acide sulfurique. On y trouvait, en suspension, un dépôt contenant du soufre et une petite quantité de sels de chaux et de sesquioxyde de fer.

Ce dernier échantillon est plus curieux que le précédent à cause de sa faible teneur en oxygène. La quantité d'argon, bien qu'un peu plus faible que dans la fumerolle du Nord, s'élève encore à 0,68 et nous reconnaissons que cet élément s'est rencontré dans tous les gaz des fumerolles que nous avons analysés jusqu'ici (1).

En résumé, ces deux échantillons de la Guadeloupe, paraissent appartenir à ces dégagements de gaz volcaniques dans lesquels les produits carbonés sont complètement brûlés, par suite d'un appel d'air, ainsi que Fouqué l'a démontré pour les éruptions de Santorin. La petite quantité d'hydrogène sulfuré qui, dans les deux cas, reste dans ces gaz a pu échapper à la combustion par suite de l'excès de vapeur d'eau dans laquelle elle était noyée, ou bien elle peut provenir de réactions secondaires qui se sont produites à température élevée en présence de la vapeur d'eau.

(1) H. Moissan, Sur la présence de l'argon, de l'oxyde de carbone et des carbures d'hydrogène dans les gaz des fumerolles du mont Pelé, à la Martinique (*Bull. Soc. chim.*, 1903, t. 29, p. 484).

187. — Sur quelques constantes physiques des fluorures de phosphore ; par M. Henri MOISSAN.

La détermination des points de fusion et d'ébullition de ces composés présentait quelques difficultés, en raison de leur facile décomposition par l'eau. Dans des essais préliminaires nous avons cherché tout d'abord à déterminer ces constantes au moyen d'un thermomètre, mais la nécessité d'opérer sur une petite quantité de matière et dans un espace parfaitement clos rendait douteux l'établissement de l'équilibre de température entre le liquide en expérience et le thermomètre. Dès lors, nous avons préféré exécuter ces déterminations au moyen d'une pince thermo-électrique. Nous avons employé pour ces expériences un couple de fer-constantan fermé sur un galvanomètre de Kaiser et Schmidt permettant d'apprécier 0,5 millivolt, soit environ 2°.

Pour graduer la pince, on a pris la température d'un bain d'éther de pétrole refroidi entre 0° et — 185° et placé dans un vase de Dewar pour maintenir sa température constante pendant quelques instants. Nous avons construit ainsi la courbe des variations de la force électromotrice, en portant en abscisses les indications du galvanomètre et en ordonnées celles d'un thermomètre de précision placé dans le bain d'éther de pétrole.

Nous avons donné aux appareils de condensation et de mesure les dispositions suivantes : un robinet à trois voies met en communication l'appareil producteur de gaz, un tube manométrique et un tube de verre cylindrique qui contient la pince et qui est suivi par un petit condensateur analogue à ceux que nous avons décrit pour la préparation des gaz purs (1). Enfin une trompe permet de faire le vide dans tout l'appareil.

Lorsque le condensateur renferme le gaz pur et sec solidifié, on laisse ce dernier distiller dans le cylindre de verre qui contient la pince thermo-électrique où se feront les déterminations des points de fusion et des points d'ébullition. Le mouvement des gaz dans cet appareil se produit comme nous l'avons indiqué précédemment par des distillations obtenues soit avec l'air liquide, soit avec le mélange d'acétone et d'acide carbonique.

Trifluorure de phosphore. — Ce gaz, dont nous avons indiqué la préparation en 1884, a été préparé en chauffant un mélange de

(1) H. MOISSAN, Description d'un nouvel appareil pour la préparation des gaz purs (*Bull. Soc. chim.*, 1904, t. 31, p. 714).

fluorure de plomb et de phosphure de cuivre (1) dans un tube de laiton. Pour la dessiccation et la purification de ce gaz trifluorure de phosphore, nous avons employé les appareils à boules décrits par nous dans une communication antérieure (2). Le gaz, en sortant du tube de laiton, passait dans un petit barboteur à eau, puis dans deux tubes à boules maintenus à — 80°.

Après que le trifluorure de phosphore a été solidifié dans le petit condensateur, on a fait le vide dans l'appareil. La trompe a été isolée, puis, en laissant s'échauffer le condensateur et en refroidissant au moyen de l'air liquide le tube qui contenait la pince, on a déterminé la condensation du trifluorure dans ce dernier vase.

Lorsque tout le gaz se trouve condensé dans cet appareil, on laisse le solide se réchauffer, on ferme le circuit du galvanomètre, puis on lit la marche de l'aiguille pendant les périodes de fusion et d'ébullition.

La courbe des indications de l'aiguille, en fonction du temps, donne deux portions de droite parallèles à l'axe des temps et correspondants aux points de fusion et d'ébullition. En solidifiant à nouveau le trifluorure de phosphore et en répétant l'expérience, on obtient diverses courbes qui permettent de fixer les constantes de fusion et d'ébullition.

Nous avons trouvé ainsi que le trifluorure de phosphore fondait à —160° et entrait en ébullition à —95° à la pression atmosphérique.

Pentafluorure de phosphore. — Ce composé, dont l'existence a été indiquée par M. Thorpe (3), a été préparé par l'action du fluorure d'arsenic sur le pentachlorure de phosphore. Sa purification, qui, autrefois, était très délicate, a été simplifiée par l'emploi de deux tubes à boules refroidis à — 70°.

Nous avons obtenu ainsi un gaz qui, refroidi, se condense en un solide blanc, floconneux, qui fond à — 83° et fournit un liquide incolore n'attaquant pas le verre. Il entre en ébullition à la température de — 75°.

Oxyfluorure de phosphore. — Ce gaz, que nous avons obtenu tout d'abord (4) par la détonation d'un mélange de trifluorure de

(1) H. MOISSAN, Sur le trifluorure de phosphore (*Ann. Chim. Phys.*, 6e série, 1886, t. 6, p. 433).

(2) H. MOISSAN, Description d'un nouvel appareil pour la préparation des gaz purs (*Bull. Soc. chim.*, 1901, t. 31, p. 714).

(3) T. E. THORPE, On phosphorus pentafluoride (*Proceedings of the Royal Society of London*, 1877, t. 25, p. 322).

(4) H. MOISSAN, Sur un nouveau corps gazeux : l'oxyfluorure de phosphore (POF) (*C. R.*, 1886, t. 102, p. 1245).

phosphore et d'oxygène, peut se préparer aussi par l'action de l'ac. fluorhydrique anhydre sur l'anhydride phosphorique (1). Mais pour l'obtenir en plus grande quantité nous avons utilisé le procédé décrit par nous (2) en 1891 : action de l'oxychlorure de phosphore sur le fluorure de zinc anhydre. La réaction se fait dans un appareil de laiton et le gaz est purifié, après refroidissement dans un tube de laiton à — 25° pour condenser les vapeurs d'oxychlorure entraînées, par son passage dans un tube à fluorure de zinc, enfin dans deux tubes à boules refroidis à — 30°. Nous avons obtenu dans le condensateur un solide blanc, d'aspect cristallisé, fondant en un liquide incolore à — 68°. Ce liquide, qui n'attaque pas le verre, entre en ébullition à la température de — 40°.

En résumé, les points de fusion et d'ébullition des trois fluorures de phosphore, sous pression normale, sont les suivants :

	Points de fusion.	Points d'ébullition.
PF^3	—160°	—95°
PF^5	— 83	—75
PF^3O	— 68	—40

N° 188. — Action du carbone sur la chaux vive à la température de fusion du platine; par M. Henri MOISSAN.

Nous avons cherché si, à la température de fusion du platine, il serait possible d'obtenir du carbure de calcium par réduction de la chaux vive au moyen du charbon.

Pour réaliser cette expérience, nous avons utilisé les tubes de silice, façonnés par la maison Hercœus, de Hanau. Nous avons placé, dans une nacelle de graphite, un mélange de chaux vive et de charbon de sucre répondant aux proportions du carbure de calcium CaC^2. Cette nacelle était disposée au milieu d'un tube de silice et ce dernier était chauffé dans un petit four en chaux vive au moyen d'un chalumeau à oxygène et à gaz d'éclairage. En modérant la flamme, on arrivait très vite à une température voisine de la fusion du platine. Dans ces conditions, la silice se ramollit, mais le tube est soutenu par la nacelle et, bien qu'il se déforme et s'aplatisse légèrement, aucune fuite ne se produit. On a eu soin, au préalable, d'emplir le tube de gaz hydrogène bien

(1) H. MOISSAN, Action de l'acide fluorhydrique sur l'anhydride phosphorique (*Bull. Soc. chim.*, 1891, t. 5, p. 458).

(2) H. MOISSAN, Nouvelle préparation de l'oxyfluorure de phosphore (*Bull. Soc. chim.*, 1890, t. 4, p. 260).

sec, et l'appareil est ouvert à l'une de ses extrémités pour que la pression n'augmente pas à l'intérieur.

Le four en chaux vive était analogue à celui que nous avons employé dans des recherches précédentes (1) pour dissoudre le carbone dans certains métaux à la température de fusion du platine. Les extrémités du tube en silice étaient serties dans deux morceaux de tubes de porcelaine dans lesquelles elles entraient à frottement doux, et le joint était fait extérieurement au moyen de fil d'amiante enduit de minium et de silicate de potasse.

Nous employons des tubes de silice de $0^m,20$ de longueur et de $0^m,01$ de diamètre. Ce tube était supporté par une petite rigole très mince en chaux vive, que deux cales de même substance maintenaient en place; de sorte, que le jet du chalumeau venait frapper à la partie inférieure de cette rigole et ne portait pas directement sur le tube de silice. Les gaz chauds tournaient autour du tube et sortaient par la partie supérieure du four.

Dans des expériences préalables, nous nous étions assuré que la fusion du platine s'obtenait avec facilité dans notre rigole de chaux vive après une marche de 5 minutes. Dans d'autres séries d'expériences, nous avons suivi l'augmentation de la température au moyen de la pince thermo-électrique de M. Le Chatelier.

Voici le résultat de nos expériences qui, toutes, ont été répétées plusieurs fois.

Un mélange intime et en poudre très fine de chaux vive et de charbon de sucre n'est pas attaqué après 10 minutes de chauffe à la température de fusion du platine. Il ne se fait pas trace de carbure de calcium. En plaçant la nacelle et son contenu dans un tube retourné rempli d'eau, il ne se dégage pas une bulle d'acétylène, après un contact de plusieurs jours. Il en est de même si l'on emploie une solution étendue d'acide chlorhydrique.

En répétant et en variant cette expérience, nous avons reconnu un fait assez intéressant : c'est que la silice a une tension de vapeur notable avant son point de ramollissement. De telle sorte que, en chauffant notre mélange de chaux et de charbon vers 1200°, on voit se former lentement, à la surface de la chaux, de petites aiguilles d'un silicate de chaux insoluble dans l'eau et les acides étendus. Cette tension de vapeur notable de l'acide silicique, avant son point de fusion, limitera malheureusement le

(1) H. Moissan, Description d'un nouveau four chauffé au moyen du chalumeau à oxygène et à hydrogène (*Ann. Chim. Phys.*, 7e série, 1901, t. **24**, p. 289).

nombre des expériences que l'on peut réaliser, à haute température, dans les tubes de silice.

Nous avons démontré, dans des recherches antérieures, que la chaux pure ne pouvait pas être fondue au moyen du chalumeau à oxygène et à gaz d'éclairage (1). Nous reconnaissons, par ces nouvelles expériences, qu'avant son point de fusion, la chaux n'est pas réduite par le charbon.

Nous avons utilisé aussi ces tubes de quartz pour chercher si le point de fusion du carbure de calcium était inférieur au point de fusion du platine. En prenant des fragments de carbure de calcium cristallisés, à arêtes bien vives et en les chauffant dans le même appareil jusqu'à la déformation du tube de silice à une température où le platine fondait, nous n'avons pas obtenu trace de liquéfaction du carbure. Les arêtes des cristaux avaient gardé leur forme sans que la surface extérieure fût attaquée.

Par contre, lorsque nous préparons du carbure de calcium pur dans notre four électrique, au moyen de chaux, de marbre et de charbon de sucre (2), si nous retirons le creuset lorsque le carbure est encore liquide, et si nous introduisons dans la masse un fil de platine au moment de sa solidification, le platine est immédiatement fondu.

Nous avons répété la même expérience avec un fil de platine iridié et avec la pince thermo-électrique en platine et platine iridié : le résultat a été le même. Au moment de sa solidification, le carbure de calcium se trouve à une température supérieure à celle de la fusion du platine.

N° 189. — Sur la solubilité du silicium dans le zinc et dans le plomb; par MM. Henri MOISSAN et F. SIEMENS.

De même que le carbone, le silicium peut se combiner aux métaux : siliciures de fer, de nickel, de chrome, de tungstène, etc., ou bien se dissoudre dans ces corps simples sans fournir de combinaison.

La méthode de préparation du silicium par Deville et Caron (3),

(1) H. Moissan, Sur quelques propriétés de la chaux en fusion (*Bull. Soc. chim.*, 1902, t. 27, p. 660).

(2) H. Moissan, Préparation du carbure de calcium cristallisé (*Ann. de Ch. et Phys.*, 7e série, 1896, t. 9, p. 247).

(3) H. Deville et Caron, Mémoire sur le silicium et les siliciures métalliques (*C. R.*, 1857, t. 45, p. 163).

celle de Woehler (1), les recherches publiées antérieurement par l'un de nous (2), ainsi que les expériences de M. Vigouroux (3), établissent que le silicium se dissout dans un certain nombre de métaux tels que le zinc, le plomb, l'argent, l'étain et l'aluminium. Nous avons pensé que ce sujet, qui en plus d'un point intéresse la métallurgie, méritait de nouvelles recherches et nous avons poursuivi l'étude de la solubilité du silicium dans le plomb, le zinc et l'argent.

Nous avons disposé nos expériences de la façon suivante : les métaux et le silicium se trouvaient dans un creuset de porcelaine très réfractaire, au milieu duquel plongeait le couple d'un pyromètre Le Châtelier, ce dernier était entouré d'un même cylindre de porcelaine fermé à son extrémité inférieure. Pour obtenir une dissolution saturée de silicium nous avons mis en contact, avec le métal liquide, des fragments assez gros de silicium. Ces derniers avaient été fondus, au préalable, au four électrique. Ce silicium était préparé par le procédé de Woehler, modifié par M. Vigouroux.

Pour atteindre la saturation complète du métal liquide par le silicium, un morceau de plusieurs centimètres cubes de ce métalloïde était retenu au fond du creuset par le cylindre de porcelaine qui renfermait le couple pyrométrique. Les autres fragments flottaient à la surface du métal fondu (4).

Les métaux que nous avons employés avaient été préparés avec soin et étaient d'une pureté aussi grande que possible.

Nous devions éviter surtout la présence de fer et, en général de traces de métaux pouvant donner des siliciures. Les creusets étaient chauffés dans un four à résistance électrique qui permettait de maintenir la température constante et qui, de plus, entourait notre appareil d'une atmosphère réductrice. Cette précaution permet d'éviter l'oxydation superficielle du silicium.

Nous avons reconnu tout d'abord, par une série d'expériences préliminaires, que le plomb, après 2 heures de chauffe, à une

(1) WOEHLER, Sur un nouveau moyen d'obtenir le silicium (*C. R.*, 1856 t. 42, p. 1062).

(2) H. MOISSAN, *Le Four électrique*. Paris, 1897, p. 319. Steinheil, éditeur.

(3) VIGOUROUX, Le silicium et les siliciures métalliques (*Ann. Chim. Phys.*, 7e série, 1897, t. 12, p. 5).

(4) Lorsque nous voulons fondre des cristaux de silicium, à la température de 1400°, nous ajoutons à ce métalloïde un très petit morceau de sodium dont la vapeur empêchera chaque cristal de s'oxyder et de s'entourer d'une petite couche de silice. Pour éviter l'oxydation superficielle du silicium solide avant qu'il ne soit entouré de métal liquide, nous avons parfois utilisé cet artifice.

température constante, était bien saturé de silicium. En donnant à l'expérience une durée plus longue, la quantité de métalloïde en solution n'augmentait pas. Le zinc se sature plus rapidement que le plomb.

Dans nos expériences, nous avons maintenu ces deux métaux au contact du silicium à une température constante pendant 3 heures. Les creusets ont été ensuite sortis du four et le métal liquide qu'ils contenaient, séparé des fragments solides de silicium, a été versé rapidement dans de l'eau froide.

1° *Solubilité du silicium dans le plomb.* — Pour rechercher la quantité de silicium prise par ce métal, nous avons dissous un poids déterminé de plomb dans l'acide azotique étendu. Le silicium restait sous la forme de cristaux inattaqués. Ces cristaux sont jetés sur un filtre disposé sur un entonnoir en ébonite, puis ils sont traités par l'acide fluorhydrique chaud, pour dissoudre une très petite quantité de scorie siliciée que le métal renferme parfois et qui a échappé à l'action de l'acide azotique. Après avoir été séché, le silicium est légèrement calciné dans un creuset de porcelaine pour brûler le filtre, puis pesé. La forme des cristaux de silicium obtenus par solubilité dans le plomb rappelle les formes des cristaux de Deville et Caron décrits par de Sénarmont (1). Les formes prépondérantes sont des octaèdres, soit libres, soit sous forme de chapelets, et des tétraèdres. On trouve aussi des tétraèdres empilés et des lamelles hexagonales. Les cristaux sont très petits, assez souvent transparents et de couleur jaune brun.

Lorsque le plomb est refroidi lentement, on recueille un grand nombre de cristaux empilés et des lamelles très minces, transparentes et colorées en jaune brun. D'après nos expériences, le silicium ne commence à se dissoudre dans le plomb que vers 1200°; nous avons trouvé, pour des températures comprises entre 1200° et 1500°, les chiffres suivants :

	Pour 100.
Si dissous à 1250°.....	0.021
— 1330°.....	0.070
— 1400°.....	0.150
— 1450°.....	0.210
— 1550°.....	0.780 (2)

(1) De Senarmont, Note sur la forme cristalline du silicium (*Ann. Chim. Phys.*, 3e série, 1856, t. 47, p. 169).

(2) Il nous a été possible de séparer assez nettement le silicium dissous dans

Nous avons réuni les chiffres ainsi obtenus dans la courbe n° 1. A une température de 1550°, cette solubilité est encore très faible, puisqu'elle est inférieure à 1 0/0.

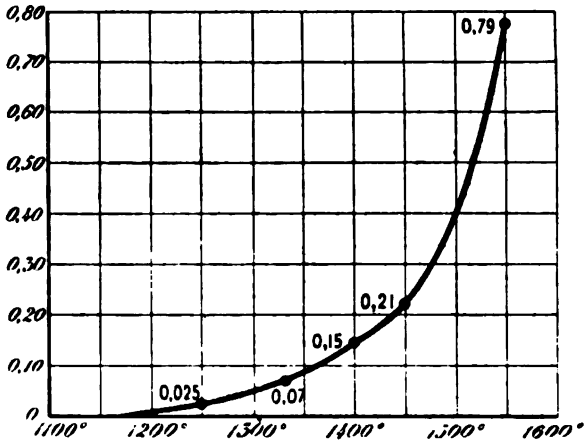


Fig. 1.

2° *Solubilité du silicium dans le zinc.* — Nous avons employé le même dispositif pour ces nouvelles expériences; seulement le métal, après saturation du silicium, puis refroidissement, était attaqué par l'acide chlorhydrique étendu. La solubilité du silicium est plus grande dans le zinc. Déjà à 650° elle est de 0,5 0/0, et à 850° de 1,62.

Les chiffres trouvés sont les suivants :

	Pour 100.
Si dissous à 600°	0.06
— 650°	0.25
— 730°	0.57
— 800°	0.92
— 850°	1.62

[1] Plomb, à sa température d'ébullition, du silicium que le plomb évaporé avait abandonné, parce que ce dernier était en petits globules fondus, tandis que le silicium en solution dans le plomb s'est séparé, par refroidissement brusque, sous forme de petits cristaux.

Ces chiffres nous ont donné une courbe que nous reproduisons ci-dessous et qui s'élève plus rapidement que la précédente.

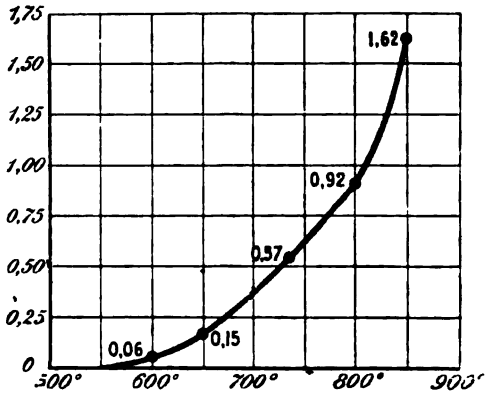


Fig. 2.

Conclusions. — En résumé, le silicium se dissout dans le zinc, à une température beaucoup plus basse que dans le plomb. La solubilité commence vers 550°; elle s'élève à 850° à une teneur de 1,62 0/0. D'après la forme de la courbe, nous voyons que, au-dessus de 850°, cette solubilité croît très rapidement, mais nos expériences ne nous ont pas permis de faire des déterminations concordantes au-dessus de cette température et d'atteindre le point d'ébullition du zinc qui, d'après M. Daniel Berthelot, est de 920° (1).

Dans le plomb, la solubilité du silicium commence à une température plus élevée, elle ne débute qu'à 1100°, et à 1400° elle est seulement de 0,15 0/0.

Enfin, au point d'ébullition du plomb, elle atteint la teneur très faible de 0,79 0/0. Nous ajouterons que, dans ces expériences, le silicium se sépare par refroidissement en cristaux possédant toutes les propriétés de ce métalloïde, et dont la densité est constante et très voisine du chiffre normal.

N° 190. — Action du silicium sur l'eau à une température voisine de 100°; par MM. H. MOISSAN et F. SIEMENS.

On a regardé jusqu'ici le silicium pur comme n'attaquant pas l'eau à la température de 100°. Cependant, si l'on place du sili-

(1) Daniel BERTHELOT, *Comptes rendus*, 1902, t. **134**, p. 705.

cium amorphe bien pur, ou du silicium cristallisé, réduit en poudre fine, dans un petit tube de verre contenant de l'eau distillée à la température de 95°, on reconnaît qu'après 6 à 12 heures de contact, il y a décomposition de cette eau, et production de silice hydratée. En effet, si l'on emploie des cristaux très minces de silicium qui se laissent traverser par la lumière en prenant une coloration jaune, comme M. Vigouroux l'a démontré (1), on voit, au microscope, qu'à la fin de l'expérience, chaque cristal est entouré d'une gaine transparente de silice hydratée. L'expérience a été répétée un grand nombre de fois avec différents échantillons de silicium et les résultats ont toujours été identiques. Il faut avoir soin seulement de ne pas trop agiter le silicium dans l'eau.

Nous avons pu du reste mettre en évidence cette décomposition de l'eau par le silicium d'une autre façon.

Nous avons placé le silicium en poudre au fond d'un tube à essai d'un diamètre assez grand et rempli d'eau distillée. Au-dessus de ce silicium, se trouvait un petit entonnoir renversé qui supportait un tube fermé à l'une de ses extrémités et rempli d'eau afin de pouvoir recueillir les gaz s'il s'en dégageait. Tout le système est disposé dans un bain-marie maintenu à une température de 95 à 98° et abandonné à lui-même. Après plusieurs heures, on voit nettement se former de petites bulles à la surface du silicium, petites bulles qui finissent par se détacher et se réunir dans le tube retourné et plein d'eau.

Le gaz, ainsi recueilli, est formé d'une petite quantité d'air, et, en grande partie, d'hydrogène que nous avons fait détoner dans l'eudiomètre.

D'autre part, si l'on maintient l'appareil à une température voisine de 100° pendant un temps assez long, on peut recueillir le composé d'apparence hyaline qui se forme lentement dans cette réaction. Si l'on fait l'analyse de ce composé, on reconnaît qu'il répond à la formule de la silice hydratée.

Nous avons répété cette expérience avec le silicium amorphe pur, avec le silicium cristallisé de Deville, avec celui de Wöhler, et nous avons toujours trouvé le même résultat. Mais, comme il nous paraissait difficile d'admettre la décomposition de l'eau par le silicium à une température aussi basse, nous avons répété ces expériences en opérant dans du platine et en employant une eau distillée préparée dans un alambic de même métal. Dans ces nou-

(1) Vigouroux, Le silicium et les siliciures métalliques (*Ann. Chim. Phys.* 7e série, 1897, t. 12, p. 64).

velles conditions, la décomposition de l'eau ne se produit plus, même si l'on prolonge l'expérience pendant 12 ou 24 heures. Chaque mince cristal de silicium reste complètement brillant, ne s'entoure pas de silice et ne détermine aucun dégagement gazeux.

Il en est de même si l'on opère encore dans le verre, mais en ayant soin d'ajouter à l'eau une trace d'acide, par exemple d'acide fluorhydrique. Au contraire, la décomposition se produit même dans le platine, si nous additionnons l'eau distillée d'une goutte de soude, de potasse, et même d'ammoniaque.

Enfin, nous allons exagérer cette réaction, si nous répétons cette expérience dans du verre, en présence d'une trace d'ammoniaque.

A la suite de ces dernières expériences, l'interprétation de la réaction devient, dès lors, très simple. La petite quantité d'alcali, cédée par le verre à l'eau, permet à la réaction de s'amorcer et de se poursuivre. Nous sommes en présence de l'action d'une solution alcaline étendue sur le silicium et la décomposition lente, mais continue, que nous venons d'indiquer, s'explique aisément.

Il se produit tout d'abord, même en solution très étendue, du silicate de sodium et de l'hydrogène, en vertu de la réaction bien connue :

$$Si + 2NaOH + H^2O = SiO^3Na^2 + 2H^2,$$

puis la petite quantité de silicate alcalin produite est dissociée par l'eau, il se forme de la silice hydratée et l'alcali, mis en liberté, attaque une nouvelle quantité de silicium.

De sorte qu'une quantité très faible d'alcali peut servir à transformer une quantité relativement grande de silicium en silice hydratée avec dégagement d'hydrogène.

Pour plus de certitude, nous avons tenu à répéter cette expérience dans un vase de silice fondue préparé par la maison Hoereus, de Hanau. Dans ces conditions, l'eau distillée ayant été préparée dans un alambic de platine, n'attaquait pas le silicium parce qu'elle ne contenait pas trace d'alcali.

Ces expériences sur l'influence que peut exercer, sur une décomposition, une trace d'alcali fournie par le verre, viennent donc à l'appui des considérations émises par la commission internationale des poids atomiques sur le danger d'employer des appareils de verre pour certaines analyses particulièrement délicates.

N° 191. — Etude de la solubilité du silicium dans l'argent. Sur une variété de silicium cristallisé soluble dans l'acide fluorhydrique ; par **MM. H. MOISSAN** et **F. SIEMENS.**

Nous avons utilisé, pour étudier la solubilité du silicium dans l'argent, le dispositif que nous avons décrit précédemment (1).

L'argent employé avait été préparé par nous et était bien exempt d'autres métaux.

Dès nos expériences préliminaires, nous avons reconnu que l'argent dissolvait beaucoup plus de silicium que le plomb et le zinc ; que, de plus, il dissolvait ce métalloïde dès son point de fusion fixé par M. D. Berthelot (2) à 962°. Mais ce qui nous a semblé beaucoup plus curieux, c'est qu'une partie du silicium qui est entré ainsi en solution dans l'argent, et qui s'est séparé à l'état cristallisé avant la solidification du métal, possède une propriété qui n'appartient pas au silicium amorphe ou cristallisé, préparé par les procédés de Deville et Caron, de Wöhler et de Vigouroux. Une portion de ce silicium est, en effet, soluble dans l'acide fluorhydrique.

On sait qu'autrefois Berzélius avait indiqué l'existence d'une variété allotropique amorphe de silicium soluble dans l'acide fluorhydrique (3) mais on sait aussi que, au fur et à mesure des progrès de l'analyse, un certain nombre de ces variétés allotropiques des corps simples ont disparu, surtout lorsqu'elles étaient amorphes. Nous rappellerons que le silicium α de Berzélius renfermait de l'hydrogène et fournissait de l'eau par sa combustion dans le gaz oxygène (4).

Nous indiquerons, tout d'abord, quelle est la solubilité du silicium dans l'argent fondu.

En saturant l'argent de silicium à des températures différentes, nous avons obtenu une solubilité de ce corps simple qui a augmenté nettement avec la température. De plus le silicium cristallisé recueilli dans chacune de ces expériences a été soumis à l'action de l'acide fluorhydrique pur dans une capsule de platine, et

(1) H. Moissan et F. Siemens, Sur la solubilité du silicium dans le zinc et dans le plomb (*Bull. Soc. chim.*, 1904, t. **31**, p. 1009).

(2) D. Berthelot, Sur les points de fusion de l'argent et de l'or (*C. R.*, 1898, t. **13**5, p. 473).

(3) Berzélius, *Traité de chimie*, 2e édition française, 1845, t. **1**, p. 308.

(4) Voir à ce sujet l'étude de M. Vigouroux sur la préparation du silicium amorphe (*Ann. Chim. Phys.*, 7e série, 1897, t. **12**, p. 9).

nous avons reconnu bientôt qu'une certaine quantité de ce corps simple entrait rapidement en dissolution. Nous avons obtenu ainsi les résultats suivants :

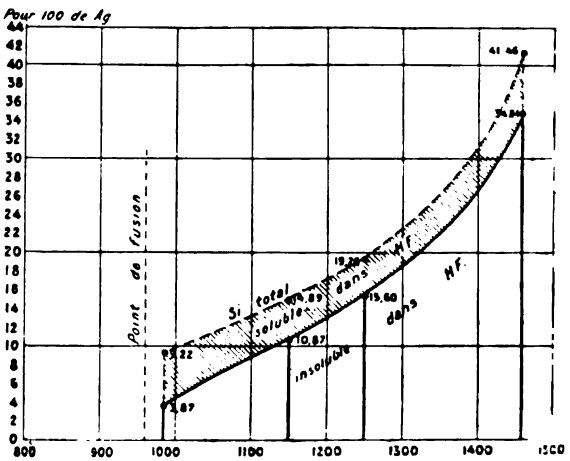
	P. 100 d'argent.	Soluble.	Insoluble.
A 970°, Si total.....	9.22	5.35	3.87
A 1150° —	14.89	4.02	10.87
A 1250° —	19.26	3.66	15.60
A 1470° —	41.46	6.63	34.83

D'après ces expériences, la quantité de silicium soluble dans l'acide fluorhydrique diminue donc au fur et à mesure que la teneur en silicium augmente.

En effet, d'après nos expériences précédentes, lorsque l'argent dissout, pour 100 :

9.22 de Si	58.02 p. 100 sont solubles
14.89 —	27.66 —
19.26 —	19.00 —
41.46 —	16.00 —

Au moyen de ces chiffres nous avons pu établir les courbes que nous donnons ci-dessous :



La courbe supérieure indique la solubilité totale du silicium dans l'argent; elle nous démontre que cette solubilité est beaucoup plus grande que dans le zinc, mais que la courbe s'élève très rapidement; ce qui indique qu'au point d'ébullition du métal la solubilité deviendra très notable.

Nous voyons, par la forme de nos courbes, que la production du silicium soluble dans l'acide fluorhydrique va en diminuant avec l'élévation de température.

Nous avons étudié ensuite les conditions de formation de cette nouvelle variété de silicium. La teneur en silicium soluble dans l'acide fluorhydrique augmente lorsque l'argent n'est pas saturé de silicium. Nous avons préparé un certain nombre de culots d'argent en ayant soin de ne maintenir en présence du métal fondu qu'une quantité insuffisante de silicium pour le saturer. En attaquant ensuite le métal par l'acide azotique, nous avons reconnu que si l'argent ne renferme que 2 à 4 0/0 de silicium on obtient un bon rendement.

D'après nos expériences, il semble qu'il n'y ait pas une limite exacte pour la production de cette nouvelle variété ; mais que cette limite se rencontre aux environs de 4 0/0. Au-dessous de 2 0/0, le silicium est à peu près entièrement soluble dans l'acide fluorhydrique.

Toutes ces chauffes ont été faites, soit au four électrique à résistance, soit avec le four à arc décrit par l'un de nous.

La variation de la température à laquelle est soumis l'argent ne paraît pas avoir d'influence sur le rendement. Il en est de même pour la vitesse de refroidissement.

Propriétés du silicium soluble dans l'acide fluorhydrique. — Les cristaux de cette nouvelle variété de silicium se présentent en lamelles minces, jaunes et transparentes, de même couleur que le silicium préparé dans l'aluminium. La grandeur des cristaux dépend de la vitesse du refroidissement. Suivant leur épaisseur, ils sont opaques ou transparents. La couleur de ce silicium est un peu plus foncée, lorsque les cristaux sont minces, que celle du silicium ordinaire.

La densité a été déterminée dans l'eau et dans le benzène à 20°,3 mais les chiffres sont voisins de ceux indiqués pour le silicium amorphe ou cristallisé :

Si soluble à 93 0 0	D =	2.42
Si — à 99 0,0		2.38
Si — à 99 0,0		2.38

dans le benzène :

Si soluble à 99 0,0	D =	2.42
Si — à 99 0,0		2.42

La différence de densité n'est donc pas bien accusée : le silicium

cristallisé de Deville ayant une densité de 2,49 et le silicium amorphe de Vigouroux de 2,35.

Si l'on chauffe ce silicium à 1200°, dans l'hydrogène ou dans l'azote, sa solubilité, dans l'acide fluorhydrique, n'est en rien changée.

Analyse du silicium soluble dans l'acide fluorhydrique. — Cette variété, chauffée dans le vide à la température de 1200°, a conservé toutes ses propriétés et n'a fourni aucun dégagement de gaz. Il ne contient donc pas d'hydrure. Ces cristaux, traités par l'acide sulfurique, n'ont pas donné traces de vapeurs nitriques reconnaissables par la brucine; ils ne renferment donc pas d'acide azotique ou d'azotate basique. Nous nous sommes assuré aussi, par des réactions michrochimiques, qu'ils ne renfermaient ni potasse, ni soude, ni argent. La seule impureté que nous ayons pu caractériser est une petite quantité de fer et quelques fragments microscopiques de siliciure de carbone.

Un poids déterminé de ce silicium a été attaqué par une solution de potasse à 10 0/0, puis pesé à l'état de silice; nous avons obtenu ainsi les chiffres suivants :

				Si p. 100.
Si dont	53 p. 100	étaient	solubles.....	99.67
—	99	—	.....	98.97
—	92	—	.....	100.12
—	98	—	.....	100.23

Nous avons pris comme poids atomique du silicium le chiffre 28,4 pour O = 16. De plus nous devons faire remarquer que, dans la préparation, l'argent en fusion doit être saturé de silicium dans une atmosphère d'oxyde de carbone bien exempte d'oxygène, sans quoi l'argent dissout ce dernier gaz et donne de la silice qui reste mélangée au silicium après traitement par l'acide azotique.

Conclusions. — En résumé, le silicium est beaucoup plus soluble dans l'argent que dans le plomb et dans le zinc. Mais le silicium cristallisé, qui se rencontre dans le métal solidifié, renferme une certaine quantité d'une variété allotropique de silicium soluble dans l'acide fluorhydrique.

N° 192. — Sur un nouveau carbure de molybdène MoC; par MM. H. MOISSAN et K. HOFFMANN.

Nous ne connaissons, jusqu'ici, que deux ou trois métaux qui fournissent plusieurs combinaisons avec le carbone. Comme l'un

de nous le faisait remarquer, au début de ses recherches sur le four électrique, il semble que l'on n'obtient, le plus souvent, à haute température, qu'un petit nombre de composés. Cependant, au fur et à mesure que l'étude de ces questions nouvelles était poursuivie, on indiqua l'existence de plusieurs carbures de chrome (1) et de plusieurs carbures de tungstène (2).

Un carbure de molybdène de formule Mo^2C a déjà été préparé en partant du bioxyde de molybdène et du charbon, chauffés, pendant 10 minutes, avec un courant de 800 ampères sous 50 volts (3).

En abordant l'étude de différents alliages du molybdène, nous avons eu l'occasion de préparer un nouveau carbure de ce métal correspondant à la formule MoC.

Préparation. — Pour obtenir ce composé, nous chauffons au four électrique, dans un creuset de charbon, un mélange de 25 gr. de fonte de molybdène grossièrement pulvérisée, de 25 gr. d'aluminium, en petits fragments, et de 0gr,2 de coke de pétrole. Avec un courant de 500 ampères sous 100 volts, la durée de la chauffe ne doit pas dépasser 3 minutes. Du reste, pour bien réussir cette opération, il est bon de couvrir le creuset d'un disque de charbon afin d'éviter une trop grande élévation de température qui amènerait la distillation plus ou moins complète de l'aluminium. En réalité, cette expérience se produit à la température d'ébullition de l'aluminium, en présence d'une notable quantité de carbure d'aluminium qui s'est rapidement formée.

Après refroidissement, on retire du creuset, un culot d'apparence métallique, bien fondu, qui présente, dans sa cassure, des cristaux de couleur foncée, noyés dans un excès de cristaux lamellaires jaunes de carbure d'aluminium.

Le métal est réduit en poudre grossière, puis traité d'abord à froid, par une solution aqueuse saturée de soude ou de potasse en parties égales. Un dégagement de gaz se produit, et le traitement est ensuite poursuivi pendant 3 à 4 jours, au bain-marie, en renouvelant de temps en temps la liqueur alcaline. L'attaque est arrêtée au moment où tout dégagement d'hydrogène a cessé.

Il reste alors une poudre noire, cristalline, mélange complexe,

1 H. Moissan, *Le Four électrique*, 1897, p. 208. Paris, G. Steinheil.

2) H. Moissan, Recherches sur le tungstène (*Bull. Soc. chim.*, 1896, t. 15, p. 259. — Williams, Sur la préparation et les propriétés d'un nouveau carbure de tungstène (*C. R.*, 1898, t. 136, p. 1722).

3 H. Moissan, Préparation et propriétés du molybdène pur fondu (*Bull. chim.*, 1895, t. 13, p. 966).

que l'on traite par l'acide sulfurique étendu, au bain-marie, pendant une vingtaine d'heures. Pour cette deuxième attaque, on emploie trois parties d'acide sulfurique concentré et une partie d'eau. Il faut renouveler plusieurs fois cette attaque, laver avec de l'acide chlorhydrique concentré et froid et enfin avec de l'eau distillée. Le résidu est séché à 100°. On obtient un mélange de graphite et d'une poudre grise cristalline beaucoup plus dense. La majeure partie du graphite est éliminée par un tamisage sur une gaze fine; on sépare les derniers cristaux de cette substance au moyen du bromoforme.

Propriétés physiques. — Le carbure de molybdène MoC se présente sous la forme d'une poudre de couleur grise. Examiné au microscope, ce composé est formé de cristaux prismatiques très brillants. Sa densité, à +20°, est de 8,40. Il raye facilement le verre et le quartz et ne raye pas le rubis. Sa dureté est comprise entre 7 et 8.

Propriétés chimiques. — Le carbure de molybdène, chauffé au rouge dans un courant d'hydrogène pur et sec n'est pas altéré.

Projeté dans un flacon rempli de fluor, il brûle avec une lumière éblouissante en produisant du tétrafluorure de carbone et un fluorure blanc anhydre de molybdène. Il est attaqué, au rouge, par le chlore, en donnant des chlorures molybdiques et un résidu de carbone amorphe. Le brome le décompose à une température plus élevée à laquelle l'action de l'iode ne produit qu'une combinaison superficielle. Un mélange de gaz acide chlorhydrique et de vapeurs de brome l'attaque avec plus de facilité.

Ce carbure de molybdène, chauffé en présence de l'air et de l'oxygène, s'oxyde, en fournissant de l'acide molybdique et de l'acide carbonique.

Projeté sur du chlorate ou de l'azotate de potassium en fusion, il brûle avec facilité.

Le carbure de molybdène n'attaque pas l'eau à la température ordinaire, ni la vapeur d'eau entre 500 et 600°.

Ce carbure est à peine altéré par une solution bouillante d'acide chlorhydrique. La réaction est encore très lente avec l'acide fluorhydrique concentré qui finit cependant par l'attaquer complètement. L'acide sulfurique, concentré et bouillant, peut de même le décomposer, mais il est détruit très facilement par l'acide nitrique, même à froid.

Lorsqu'il est bien exempt d'aluminium, les solutions alcalines de soude ou de potasse n'ont aucune action sur ce composé.

Analyse. — Pour doser le molybdène, on chauffe avec précaution, dans un creuset de porcelaine, un poids déterminé de carbure, en présence d'acide nitrique. L'attaque doit être conduite très lentement et l'on pèse ensuite l'acide molybdique formé.

Lorsque le carbure contient encore une petite quantité d'aluminium, ce dernier métal est dissous par l'acide nitrique, en même temps que le molybdène. On précipite ensuite l'aluminium par l'ammoniaque et l'on filtre. On verse ensuite du sulfhydrate d'ammoniaque, puis on acidule avec de l'acide sulfurique étendu. Le sulfure de molybdène est ensuite séparé par filtration et faiblement calciné. On dose alors le métal sous forme de trioxyde. Dans quelques préparations où le traitement par les alcalis n'avait pas été suffisamment poursuivi, nous avons trouvé les teneurs en aluminium de 2,24; 1,91; 0,69. Les échantillons purs n'en renfermaient que des traces.

Le dosage du carbone a été effectué de la façon suivante :

Le carbure, placé dans une nacelle, est attaqué, vers 600°, par un mélange de gaz acide chlorhydrique et de vapeurs de brome, bien exempt d'oxygène. Tout le molybdène est entraîné à l'état de composé volatil et le carbone qui reste dans la nacelle est ensuite chauffé dans un courant d'hydrogène pur et sec. Enfin, le carbone est brûlé dans un courant d'oxygène et l'acide carbonique produit est pesé. Nous avons obtenu les chiffres suivants :

	1.	2.	3.	4.	5.	Calculé Pour MoC.
Molybdène.....	87.96	89.02	89.39	89.68	88.02	88.88
Carbone.....	12.02	11.55	»	»	»	11.11

Conclusions. — En chauffant au four électrique un mélange de fonte de molybdène, de charbon et d'aluminium en excès, on obtient un carbure de molybdène de formule MoC. C'est un corps dur, qui s'attaque difficilement par les acides, sauf par l'acide nitrique, et qui n'est pas décomposable par l'eau froide ou par la vapeur d'eau à 600°. Ce carbure est analogue au carbure de tungstène de M. Williams, ce qui ne doit pas nous surprendre, le molybdène et le tungstène étant des métaux voisins. Il est vraisemblable que, sous forme de carbure double, ce composé peut intervenir dans les aciers au molybdène. Par sa préparation, nous voyons qu'à la température d'ébullition de l'aluminium, on obtient un composé du molybdène qui renferme deux fois plus de carbone que si la carburation se produit à la température la plus élevée que puisse donner le four électrique.

N° 193. — Sur la distillation d'un mélange de deux métaux; par MM. H. MOISSAN et O'FARRECLEY.

L'emploi facile du four électrique dans le laboratoire nous a permis d'étendre un grand nombre de nos expériences entre des limites de température beaucoup plus éloignées que par le passé. L'un de nous a déjà obtenu la volatilisation, au four électrique, de tous les corps regardés jusqu'ici comme réfractaires (1); il s'est servi aussi de la constance que fournit le point d'ébullition d'un métal pur pour régler la température dans différentes préparations.

Nous avons pensé à appliquer cette méthode nouvelle à l'étude de la distillation de deux métaux dont les points d'ébullition étaient assez différents. Pour simplifier les premières expériences nous avons choisi des métaux qui ne fournissent pas de carbures, à la température du four électrique, tels que le cuivre, le zinc, le cadmium, le plomb et l'étain.

Au début de nos recherches, nous avons commencé par chauffer graduellement, pendant des temps différents, des poids déterminés de l'alliage dans des nacelles placées dans un tube de charbon. Nous avons utilisé le four à tube décrit par l'un de nous (2). Plus tard, nous avons simplement chauffé l'alliage dans un creuset ordinaire, et nous avons prélevé, après des temps mesurés, des échantillons qui ont été soumis à l'analyse. Enfin, pour nous rendre compte de la variation de la composition d'après la quantité de matière distillée, nous avons chauffé des poids déterminés d'alliages connus dans un creuset échancré, muni de son couvercle et nous avons pesé et analysé le résidu.

Comme ces expériences ne portent que sur des poids de métaux peu élevés, nous avons toujours opéré avec un courant peu intense de 450 à 500 ampères sous 110 volts.

1° *Cuivre et zinc.* — Nous avons chauffé 40 gr. d'un alliage qui contenait 60 0/0 de cuivre dans quatre nacelles avec un courant de 450 amp. sous 110 volts. Pour obtenir un régime comparable le temps était mesuré à partir du moment où le métal entrait en fusion. La première nacelle a été chauffée 1 minute, la deuxième

(1) H. MOISSAN, Étude de quelques phénomènes nouveaux de fusion et de volatilisation produits au moyen de la chaleur de l'arc électrique (*Le Four électrique*, 1897, p. 41).

(2) H. MOISSAN, Sur un nouveau modèle de four électrique à réverbère et à électrodes mobiles (*Bull. Soc. chim.*, t. 9, p. 172 et 953).

2 minutes 1/2, la troisième 5 minutes, la quatrième 8 minutes. Toutes les nacelles ne renfermaient plus après l'expérience que du cuivre exempt de zinc.

2° *Cuivre et cadmium.* — 75 gr. de cuivre et 25 gr. de cadmium ont été chauffés au creuset avec un courant de 400 amp. sous 110 volts. Nous avons prélevé un échantillon de 8 gr. après 3 minutes, et 1 échantillon de 45 gr. après 6 minutes. Ces deux échantillons ne renfermaient plus qu'une trace de cadmium. La séparation est à peu près complète.

3° *Cuivre et plomb.* — *a*) 80 gr. de cuivre et 20 gr. de plomb ont été chauffés dans un creuset avec un courant de 500 amp. sous 110 volts. Nous avons recueilli un échantillon de 20 gr. après 2 minutes; il ne renfermait que 14,7 0/0 de plomb. Un échantillon de 30 gr. pris après 5 minutes, ne contenait plus que 5.2 0/0. Enfin un échantillon de 8 gr. prélevé après 8 minutes, ne renfermait que 0gr,8 0/0 de plomb.

b) Cette expérience a été répétée avec un mélange à parties égales de cuivre et de plomb, 75 gr. de l'un et de l'autre, et après une distillation énergique produite par un courant de 600 amp. sous 110 volts, un échantillon recueilli, après 3 minutes, renfermait moins de 0,1 0/0 de plomb.

c) Dans un autre essai, 97 gr. de cuivre et 60 gr. de plomb ont été chauffés dans un creuset pendant 6 minutes, avec un courant de 450 amp. sous 110 volts. Le résidu pesait 45 gr. et ne contenait plus de plomb.

d) Enfin, nous avons chauffé 60 gr. de cuivre et 40 gr. de plomb dans différents creusets pendant des temps variables, avec un courant de 450 amp. sous 110 volts.

	Distillation.	Résidu.	Plomb.
	m s	gr	
(1) Chauffé de 4 m.....	0 45	78,0	26.6 %
(2) — 3 m. 30 s.....	1 30	67,5	13.1
(3) — 3 m.....	1 00	64,5	13.9
(3 *a*) Résidu de (3).....	2 00	60,5	9.2
(3 *b*) — (3 *a*).....	2 00	14,0	0.0

4° *Cuivre et étain.* — *a*) Nous avons chauffé 10 gr. d'un alliage qui renfermait 48 0/0 d'étain dans une nacelle du four électrique à arcs (courant : 450 amp., 110 volts). Après une ébullition d'une minute, le résidu renfermait 52.8 0/0 d'étain et 47 0/0 de cuivre.

b) On a chauffé 30 gr. d'un alliage à 25 0/0 d'étain dans trois nacelles différentes, et, après une ébullition de 20 minutes en deux fois, l'alliage de la première nacelle contenait 46,7 0/0 d'étain.

L'alliage de la deuxième nacelle a été chauffé 5 minutes avec un courant de 600 amp. Il contenait ensuite 30,5 0/0 d'étain. L'alliage de la troisième nacelle a été chauffé 10 minutes avec un courant de 600 amp. Le métal restant contenait 30 0/0 d'étain.

c[1]) 140 gr. de cuivre et 60 gr. d'étain ont été chauffés dans un creuset avec un courant de 500 amp. Un échantillon, prélevé après 3 minutes, contenait 29,9 0/0 d'étain, après 6 minutes 29,7 et après 9 minutes 33,7 0/0.

c[2]) 30 gr. de cuivre et 70 gr. d'étain ont été chauffés dans un petit creuset en employant un grand four, de façon à modérer l'action de la température de l'arc (courant : 500 amp. 110 volts). Après 3 minutes l'alliage contenait 69,4 0/0 d'étain, après 6 minutes 69,5, après 9 minutes 65,5, après 12 minutes 62,3.

d) 31 gr. de cuivre et 47 gr. d'étain ont été chauffés dans un petit four avec un courant de 500 amp. sous 110 volts. Après une ébullition de 3 minutes, un échantillon de 16 gr. renfermait 60,1 0/0 d'étain, après 6 minutes un échantillon de 20 gr. en renfermait 59,7 et après 9 minutes un échantillon de 9 gr. en renfermait 50,4 0/0.

Nous étions donc arrivés, dans cette expérience, à un mélange d'étain et de cuivre qui, chauffé plus ou moins longtemps, distillait dans la même proportion.

e[1]) 60 gr. de cuivre et 40 gr. d'étain ont été chauffés dans un creuset échancré à couvercle, avec un courant de 400 amp. sous 70 volts.

	Distillation.	Résidu.	Renferme: Sn p. 100
	m s	gr	
Première chauffe 4 m.....	2 00	96,5	40.4
— reprise 5 m.....	2 30	95,0	»
— reprise 5 m.....	2 30	85,4	41.8
Deuxième chauffe 5 m.....	2 30	89,0	40.4
— reprise 5 m. 30 s.....	3 00	71,5	43.2
— reprise 4 m. 30 s.....	2 30	44,0	46.1
— reprise 5 m.....	» »	31.5	50.6

e[2]) 20 gr. de cuivre et 40 gr. d'étain ont été chauffés dans les mêmes conditions.

	Distillation.	Résidu.	Renferme: Sn p. 100
		gr	
Pendant 4 m.....	2m	92,0	70.9
— 7 m. 30 s.....	5	82,0	78.2
— 6 m. 30 s.....	3	62,5	77.7
— 4 m. 30 s.....	»	51,5	76.3

e^3) 30 gr. de cuivre et 70 gr. d'étain ont été chauffés dans les mêmes conditions, et après 3 minutes d'ébullition le résidu de 65 gr. ne renfermait plus que 65,3 0/0 d'étain.

5° *Etain et plomb.* — a^1) 50 gr. d'étain et 50 gr. de plomb ont été chauffés dans un creuset avec un courant de 400 amp. sous 110 volts. Après 2 minutes un échantillon de 8 gr. ne renfermait plus que 4,8 0/0 de plomb. Et, après 5 minutes, un échantillon de 20 gr. n'en contenait plus que 1,5.

a^2) 55 gr. d'étain et 5 gr. de plomb, chauffés dans les mêmes conditions, ne renfermaient plus, après 1 minute, que 5,8 0/0 de plomb et, après 5 minutes, que 0,28.

a^3) Enfin 60 gr. d'étain et 40 gr. de plomb ont été chauffés de même avec un courant de 450 amp.

	Distillation.	Résidu.	Étain p. 100.
	m s	gr	
1. Chauffe 1 m. 30 s.....	0 30	61,5	83.1
2. — 2 m.....	0 45	59,5	87.8
3. — 3 m.....	1 30	50,0	96.6
3. Repris 2 m. 30 s.....	1 15	41,0	99.7

Si nous comparons le résultat de toutes ces expériences, nous voyons que l'ébullition d'un mélange de deux métaux se conduit exactement comme une distillation fractionnée et que la composition varie d'après le temps de la distillation ou plutôt d'après la quantité de matière qui a été distillée. Par exemple :

		Renfermaient Pb p. 100.
	gr	
Cuivre + plomb au début.....	100,0	40.0
— distillé 0 m. 45 s.....	78,0	26.0
— distillé 1 m. 30 s.....	67,5	13.1
— distillé 3 m.....	60,5	9.1

	Sn p. 100.
Cuivre + étain au début l'alliage renfermait.....	70.0
— chauffé 3 m. —	69.1
— chauffé 9 m. —	65.5
— chauffé 12 m. —	62.3

		Renfermaient Sn p. 100.
	gr	
Étain + plomb au début.....	100,0	60.0
— distillé 0 m. 30 s.....	61,5	83.1
— distillé 0 m. 15 s.....	59,5	87.8
— distillé 1 m. 30 s.....	50,0	96.6
— distillé 2 m. 45 s.....	41,0	99.7

Lorsque nous chauffons un mélange de cuivre et de zinc, de cuivre et de cadmium ou de cuivre et de plomb, la quantité pour 100 de cuivre qui reste dans le résidu croit d'une façon régulière jusqu'à ce que l'on arrive au cuivre pur. La séparation est complète. Le phénomène est semblable avec l'étain et le plomb. Nous obtenons dans le creuset de l'étain à peu près pur. Quant à l'alliage de cuivre et d'étain, la quantité d'étain pour 100 augmente dans le résidu, lorsque le cuivre se trouve en excès. Au contraire, lorsque l'étain va se trouver en grand excès, la quantité d'étain pour 100 va décroître pendant la volatilisation.

					Sn p. 100
Alliage à 25 p. 100 Sn.	Chauffé	20 m.	renferme		47.0
— a 40 —	—	10	—	.....	50.6
— à 55 —	—	5	—	.....	56.8
— à 80 —	—	10	—	.....	76.3
— à 70 —	—	12	—	.....	62.3
— à 60.2 —	—	9	—	.....	60.4

Ces résultats nous amènent à penser qu'il existe un mélange de cuivre et d'étain dont la composition ne varie pas pendant l'ébullition. Ce mélange correspond sensiblement à l'alliage défini et cristallisé SnCu, signalé par Stead (1).

Un autre fait important, qui résulte de ces expériences, est la difficulté, assez grande, que présente la volatilisation de l'étain comparée à celle du cuivre.

Si nous remarquons que le point de fusion de l'étain est de 226°, et que le point de fusion du cuivre est de 1056°, nous voyons que l'étain reste liquide dans une étendue très grande de température puisqu'il ressort de nos expériences que son point d'ébullition est plus élevé que celui du cuivre.

Dans ces expériences d'ébullition des métaux, nous avons rencontré des exemples qui correspondent aux trois types de la distillation d'un mélange de deux liquides.

Le cuivre et le plomb se comportent, quand on les distille, comme un mélange de liquides partiellement miscibles, tel que le mélange d'eau et d'éther. Au contraire, l'étain et le plomb se conduisent comme une dissolution d'eau et d'alcool. Quant au cuivre et à l'étain, ils ressemblent à une dissolution d'eau et d'acide formique, et il existe pour eux une température constante, bien que très élevée, à laquelle les deux corps possèdent la même tension de vapeur.

(1) J. Stead, Microstructure of alloys (*Journ. chem. Ind.*, t. 17, p. 3..

Les lois qui président au fractionnement de deux liquides par distillation s'appliquent donc à l'ébullition des métaux à très haute température.

N° 194. — Sur quelques iodates de cuivre cristallisés; par MM. Albert GRANGER et A. de SCHULTEN.

L'un de nous a indiqué précédemment (1) un procédé de préparation à l'état cristallisé de corps peu solubles dans l'eau. Nous avons appliqué ce mode opératoire à l'obtention de quelques iodates de cuivre et nous avons pu obtenir ces sels à l'état de cristaux de dimensions suffisantes pour permettre leur étude cristallographique complète. Suivant les conditions expérimentales il se précipite soit un iodate neutre, soit un iodate basique; dans certains cas même, c'est un mélange de cristaux de ces deux corps qui peut se déposer.

Iodate basique. — On dissout 20 gr. de sulfate de cuivre dans 2 litres d'eau, on ajoute 2 gouttelettes d'acide sulfurique de densité 1,2, on chauffe la liqueur dans un ballon au bain-marie et on y fait tomber lentement, goutte à goutte, 3 litres d'une solution de 5 gr. d'iodate de potassium par litre. Au commencement on laisse tomber les gouttes assez vite, car les premiers cristaux n'apparaissent au fond du ballon qu'après l'introduction d'environ 1 litre de la solution d'iodate de potassium. Après 12 jours on recueille de beaux cristaux vert foncé répondant à la formule $2CuO.I^2O^5.H^2O$ ou $Cu(IO^3).OH$. Leur analyse a donné :

	Calculé.	Trouvé.
Oxyde de cuivre.....	31.16	31.28
Anhydride iodique.....	65.31	65.00
Eau (par différence).....	3.53	3.72

Ces cristaux peuvent être chauffés à 290° sans éprouver aucune perte. Au-dessus de cette température, ils se décomposent en dégageant d'abord de l'eau, puis des vapeurs d'iode et de l'oxygène. L'acide sulfurique étendu les dissout lentement à chaud. La densité de ces cristaux a été trouvée de 4,878 à 15°.

Cet iodate se présente en cristaux très brillants qui appartiennent au système orthorhombique. On a observé les faces p (001), g^1 (010), m (110) et a^1 (101) très réduites. Le rapport des axes est :

$$a : b : c \quad 0{,}7121 : 1 : 1{,}7073$$

(1) A. DE SCHULTEN, *Comptes rendus*, 1901, t. 136, p. 1444.

L'extinction est diagonale sur h^1 (100) et longitudinale sur g^1 (010). Le plan des axes optiques est perpendiculaire à h^1 (100). Il y a clivage suivant h^1 (100). Les plus grands de ces cristaux atteignent $1^{mm},2$ suivant l'axe a, $0^{mm},6$ suivant l'axe b et $0^{mm},5$ suivant l'axe c.

Iodate neutre hydraté. — Vient-on à modifier l'expérience précédente en prenant une solution de 30 gr. d'azotate de cuivre dans 100 cc. d'eau, ajoutant 50 cc. d'acide azotique de densité 1,33, chauffant la liqueur au bain-marie et faisant tomber goutte à goutte 2 litres d'une solution à 10 gr. d'iodate de potassium par litre, nous voyons qu'après l'introduction de la moitié de la liqueur dans le ballon les premiers cristaux apparaissent. Au bout de 6 jours on a pu recueillir 11 gr. de cristaux du sel $CuO.I^2O^5.H^2O$ ou $Cu(IO^3)^2 + H^2O$. Les nombres donnés par l'analyse confirment cette formule :

	Calculé.	Trouvé.
Anhydride iodique.....	77.37	77.59
Oxyde de cuivre.....	18.45	18.37
Eau (par différence).....	4.18	4.04

Cet iodate a été préparé en maintenant la liqueur à 90°; nous avons constaté qu'en opérant à plus basse température, 30 à 40°, les cristaux fournis étaient de dimension moindre. Les propriétés de ce sel sont analogues à celles du sel précédent; il se décompose quand on le chauffe et se dissout dans l'acide sulfurique à chaud. A 15° la densité du sel est de 4,876.

Les cristaux obtenus sont bleu clair, brillants et limpides; ils appartiennent au système triclinique. Les plus grands d'entre eux atteignaient 3 mm. suivant l'axe c, 2 mm. suivant l'axe b et 1 mm. suivant l'axe a. On a observé les faces h^1 (100), t (110), f^1 $(11\bar{2})$, m $(1\bar{1}0)$, d^1 $(11\bar{2})$, b^1 $(11\bar{2})$, c^1 $(1\bar{1}\bar{2})$, a^1 $(\bar{1}01)$, e^1 $(0\bar{1}1)$, h^2 $.3\bar{1}0$, g^2 $(\bar{1}\bar{3}0)$, g^1 (010), $b^1/_2$ $(11\bar{1})$, b^2 $(11\bar{4})$. Le rapport des axes est :

$$a : b : c = 1,2898 : 1 : 1,5188;$$

$$\alpha = 91°6', \qquad \beta = 82°38', \qquad \gamma = 95°0'.$$

Iodate neutre anhydre. — Quand on distille au bain-marie une solution saturée du sel neutre hydraté $Cu(IO^3)^2 + H^2O$ dans l'acide azotique de densité 1,33, on voit se déposer à la longue des cristaux vert pâle, constitués par un iodate anhydre :

	Calculé.	Trouvé.
Anhydride iodique.....	80.74	80.53
Oxyde de cuivre.....	19.26	19.08

En continuant à distiller il se forme alors des cristaux bleus du sel monohydraté que l'on peut séparer par triage du sel anhydre.

L'iodate anhydre chauffé se décompose sans dégager de vapeur d'eau. Abandonnés au contact de l'eau, les cristaux ne s'hydratent que très lentement; ce n'est qu'au bout de plusieurs jours que la teinte pâle s'est changée en celle du composé hydraté. La densité à 15° est de 5,241. Cet iodate se présente en tablettes monocliniques aplaties suivant h^1 (100) et allongées suivant l'axe *b*. Les cristaux atteignent $1^{mm},9$ suivant ce dernier axe, $0^{mm},5$ suivant l'axe *c* et $0^{mm},2$ suivant l'axe *a*. On a observé les faces : h^1 (100), p (001), m (110), g^3 (120), o^1 (101), a^2 (102). Le rapport des axes est :

$$a : b : c : = 0,87880 : 1 : 1,05196.$$

Sur h^1 (100) et p (001) l'extension est longitudinale; elle se fait sous un angle de 42° environ avec la trace de h^1 dans l'angle aigu ph^1, sur des lamelles de clivage suivant g^1 (010).

Il ressort de ces expériences que le sel $2CuO\text{-}I^2O^5\text{-}H^2O$ ne se forme dans l'action de l'iodate de potassium sur une solution étendue et chaude d'un sel de cuivre, que si la solution n'est que très faiblement acide. En liqueur plus acide c'est le sel $CuO.I^2O^5.H^2O$ qui prend naissance. Il suffit d'ajouter 1 cc. d'acide sulfurique de densité 1,2, au lieu de deux gouttelettes, pour voir se produire ces deux sels simultanément. Quand nous avons opéré en faisant agir sur la solution cuivrique 3 litres de solution d'iodate de potassium à 10 gr. par litre, en présence de 2 cc. d'acide sulfurique, nous avons obtenu un mélange de deux sels hydratés ne renfermant que très peu de sel basique.

Dans notre mode expérimental, la production de sel anhydre demande la présence d'un excès d'acide azotique concentré et, dès qu'il y a hydratation même légère, ce sont les sels hydratés qui cristallisent.

Des sels que nous avons décrits : l'iodate anhydre et l'iodate neutre ont été déjà obtenus. Millon, Rammelsberg ont signalé l'hydrate amorphe, plus tard M. Ditte (1) a préparé ces deux sels à l'état cristallisé en suivant un procédé différent du nôtre.

Pour l'analyse de ces iodates nous avons utilisé leur solubilité dans l'acide sulfurique. En traitant cette solution par la potasse on en précipite le cuivre à l'état d'oxyde que l'on pèse sous cette forme, ou précipite électrolytiquement à l'état métallique après redissolution. Dans la liqueur reste l'acide iodique à l'état d'iodate.

(1) *Ann. Chim. Phys.* (6), 1890, t. 21, p. 173.

Pour le dosage on peut utiliser, soit la réduction par le zinc telle que l'a indiquée M. Ditte (1), soit le titrage par l'acide arsénieux en présence de bicarbonate de sodium.

(Travail fait au laboratoire de recherches chimiques de la Faculté des Sciences de Paris.)

N° 195. — Essais des alliages de platine, d'or et d'argent; par MM. A. HOLLARD et L. BERTIAUX.

La méthode des essayeurs pour l'analyse des alliages de platine, d'or et d'argent, laisse beaucoup à désirer si on ne tient pas compte de certaines causes d'erreur (solubilité de l'or dans les acides, surcharge de l'argent qui retient du plomb, etc.). — Nous avons repris cette méthode point par point en l'appliquant à des alliages faits au laboratoire avec des quantités connues et exactement pesées de platine, d'or et d'argent. Nous avons ainsi pu saisir les points faibles de la méthode et y apporter les correctifs nécessaires.

La méthode des essayeurs est — en gros — la suivante :

On coupelle l'alliage en présence de plomb, ce qui fournit un bouton dont le poids donne..... $Pt + Au + Ag$

On coupelle une nouvelle prise de l'alliage en présence de plomb et d'argent. Le bouton ainsi obtenu, traité par SO^4H^2, laisse un résidu..... $Pt + Au$

La différence entre ces deux poids donne..... Ag

On coupelle, comme précédemment, en présence d'argent une nouvelle prise de l'alliage et on traite le bouton par NO^3H; la partie insoluble qui contient tout l'or et encore un peu de platine est recoupellée plusieurs fois avec de l'argent, puis retraitée chaque fois par NO^3H.

Le poids du résidu donne..... Au

La différence entre les poids trouvés précédemment $Pt + Au$ et Au donne..... Pt

Dosage de $Pt + Au$.

Nous avons inquarté dans la coupelle :

1°	Pt.....	0,09700 (gr)	total 0,29680 (gr), avec 2,5 fois plus d'argent.
	Au.....	0,19980	
2°	Pt.....	0,09820	total 0,29780, avec 2,5 fois plus d'argent.
	Au.....	0,19960	

(1) *Loc. cit.*

3° { Pt..... 0,00000 / Au..... 0,20000 } total 0gr,20000, avec 3 fois plus d'argent.

4° { Pt..... 0,00000 / Au..... 0,20010 } total 0,20010, avec 3 fois plus d'argent.

Le départ de l'argent a été fait par deux traitements successifs avec SO^4H^2 conc.

Nous retrouvons :

1° Pt + Au.....	0gr,29600	3° Au.....	0gr,19980
2° Pt + Au.....	0,29770	4° Au.....	0,19960

Les métaux ainsi retrouvés ne contenaient pas traces d'argent (1).

Les pertes en Pt + Au ont donc été pour les essais 1°, 2°, 3° et 4°, de 0mgr,8, 0mgr,1, 0mgr,2 et 0mgr,5, c'est-à-dire *très faibles*.

Dosage de Au.

Nous avons inquarté dans la coupelle avec 2,5 fois plus d'argent que le poids de l'alliage :

1° { Pt.....	0gr,09000	3° { Pt.....	0gr,08990
Au.....	0,20000	Au.....	0,20027
2° { Pt.....	0,09000	4° { Pt.....	0,08900
Au.....	0,20000	Au.....	0,20147

Le départ de Pt a été fait d'abord avec 20 cc. d'ac. nitrique à 20° B, puis avec 30 cc environ d'ac. nitrique à 32° B. L'or obtenu contenait encore du platine; on l'a inquarté avec 3 p. d'argent et on a fait un départ identique au précédent.

Nous retrouvons :

1° Au.....	0gr,19895	3° Au.....	0gr,19790
2° Au.....	0,19740	4° Au.....	0,19950

Les pertes en or sont donc de :

1° 1mgr,05; 2° 2mgr,60; 3° 2mgr,37; 4° 1mgr,97.

Moyenne des pertes..... ..... 2 milligr.

En répétant les inquartations avec 3 parties d'argent et les traitements aux acides nitriques, nous avons perdu chaque fois de

1) Mais en inquartant avec plus d'argent que 2,5 et 3 parties, on risque de laisser de l'argent dans Pt + Au; c'est ainsi que, avec 8 parties d'argent, nous avons laissé dans les alliages 1° et 2° : 2mgr,9 et 2mgr,4 d'argent.

l'or. Les moyennes des pertes ont été successivement de $1^{mgr},09$, $1^{mgr},40$, $0^{mgr},60$ et $0^{mgr},50$.

En conséquence : l'or — après avoir été purifié par deux départs — devra être majoré de 2 mgr. pour les conditions où nous nous sommes placés.

Les boutons doivent être laminés à 1/10 de mm. au moins — c'est ce qui a été fait — avant d'être traités par NO^3H sous peine de laisser du platine avec l'or. — Des essais que nous ne figurons pas ici et où le laminage n'a pas été poussé à 1/10 de mm. ont accusé la présence de platine.

Dosage de Ag.

Les essais par voie sèche, comme le dit M. Riche (Riche et Gelis : *Art de l'essayeur*), donnent un titre Ag + Pt + Au trop fort à cause du plomb retenu par le bouton, à la coupellation. L'Ag, qui s'obtient par différence entre les poids Ag + Pt + Au et Pt + Au, est donc trop fort. Aussi, faut-il, comme le recommande M. Riche (*loc. cit.*), doser l'argent par voie humide. C'est ce que nous avons fait avec succès en opérant de la façon suivante :

L'alliage, en poudre fine ou réduit par laminage à l'état de feuille mince, est attaqué à chaud par de l'eau régale composée de 1 volume d'acide nitrique et 5 volumes d'acide chlorhydrique. Ce mélange dissout complètement l'alliage y compris l'argent (1). Quand l'attaque est terminée, on évapore au bain-marie jusqu'à consistance sirupeuse. On reprend par NO^3H et on évapore à sec ; cette opération doit être faite deux fois pour éliminer HCl. On reprend ensuite par 2 cc. d'acide nitrique, 2 gouttes de HCl, quelques centimètres cubes d'eau et on fait bouillir; ce mélange doit dissoudre — au moins en grande partie — la petite quantité d'or devenue métallique. On étend à 100 cc. environ et on fait bouillir de nouveau. Le chlorure d'argent qui est ainsi bien rassemblé est filtré, puis lavé avec de l'eau. On dissout enfin AgCl dans 30 cc. de CyK à 20 0/0 et on étend à 150 cc. On électrolyse l'argent avec un faible courant (I = 0,1 ampère, avec nos électrodes, petit modèle). L'argent déposé est dissout dans NO^3H étendu, puis dosé volumétriquement au sulfocyanure (2).

Cette méthode a été essayée sur les alliages suivants (*a* et *b*

(1) C'est du moins ce qui s'est produit avec les alliages que nous avons expérimentés (*a* et *b*). Si, avec des alliages riches en argent, une partie de ce métal restait à l'état de AgCl insoluble, l'analyse serait tout aussi exacte.

(2) Après avoir versé le sulfocyanure en petit excès, on ajoutera goutte à

préparés en fondant ensemble dans un courant d'hydrogène les métaux préalablement pesés.

		gr	
a.	Ag.....	0,33415	1° 1/4 de cet alliage, corresp. à 0,0835 de Ag, a donné 0,0830.
	Pt.....	0,35005	
	Au.....	0,83010	2° 1/4 de cet alliage, corresp. à 0,0835 de Ag, a donné 0,0847.
	Cu.....	0,30010	
	Pb.....	0,19990	
b.	Ag.....	0,33800	1/4 de cet alliage, corresp. à 0,0834 de Ag, a donné 0,0835.
	Pt.....	0,34985	
	Au.....	0,82985	
	Cu.....	0,48490	
	Pb.....	0,00000	

Conclusion. — La méthode des essayeurs — appliquée sans corrections — donne, pour les alliages de platine, d'argent et d'or :

1° *Une teneur en or trop faible;*

2° *Une teneur en platine + or sensiblement exacte;*

3° *Une teneur en platine trop forte* (puisque Pt s'obtient par différence entre Pt + Au et Au, lequel est trop faible);

4° *Une teneur en argent trop forte.*

On pourra appliquer néanmoins — pour les alliages de platine, d'or et d'argent — la méthode des essayeurs au platine et à l'or, à condition d'ajouter au poids trouvé pour l'or un facteur expérimental, qui est de 2 mgr. pour les conditions où nous nous sommes placés.

L'argent sera dosé par voie humide et électrolytique, comme il a été dit plus haut.

Appendice. — Les causes d'erreur que nous signalions dans la méthode des essayeurs sont mises en évidence par les analyses suivantes qui ont été faites, sur deux lingots de *platine-or-argent-plomb-cuivre*, par des essayeurs d'une part, et par nous d'autre part.

On voit que, conformément à la conclusion qui précède :

1° Les teneurs en or sont toutes inférieures aux nôtres;

2° Les teneurs en platine sont toutes — à l'exception d'une seule — supérieures aux nôtres.

3° Les teneurs en argent sont toutes supérieures aux nôtres.

Chaque teneur a été faite au moins deux fois, par chacun des

goutte du nitrate d'argent titré jusqu'à ce que le liquide rose devienne de nouveau blanc; ce passage est, en effet, beaucoup plus sensible que le passage inverse.

chimistes, sur deux parties différentes du lingot : lorsque deux teneurs sont indiquées pour un même élément, ce sont les teneurs extrêmes trouvées sur différentes parties du lingot; lorsqu'une seule teneur est indiquée pour un élément, c'est que les teneurs trouvées, pour cet élément, sur différentes parties du lingot, sont identiques.

Premier lingot.

	Au.	Pt.	Ag.
1er essayeur.....	40.82-41.82 %	17.50-18.70 %	19.0-20.0
2e —	40.90-41.56	17.80-18.60	19.10
3e —	41.20	18.20-19.00	17.80
Hollard et Bertiaux..	41.59	17.15-17.67	16.67

Deuxième lingot.

1er essayeur.....	34.98	17.00	21.50
2e —	35.05	17.40	21.70
Hollard et Bertiaux..	35.70	17.09	18.07

N° 196. — Action du zinc sur les tungstates de sodium; par M. L.-A. HALLOPEAU.

Dans un précédent mémoire nous avons montré, M. Delépine et moi, que le zinc réduit l'acide tungstique au rouge sombre, en donnant du tungstène (1). M. Delépine a repris ultérieurement l'étude de cette question, et a indiqué un excellent procédé de préparation du tungstène, par l'action du zinc sur l'acide tungstique ou sur le tungstate d'ammonium (2).

J'ai pensé qu'il serait intéressant de rechercher comment agit le zinc, dans des conditions analogues, sur les autres tungstates alcalins. J'ai choisi, comme matières premières pour mes expériences, le tungstate neutre de sodium Na^2O,TuO^3+2H^2O et le paratungstate de sodium $5Na^2O,12TuO^3+28H^2O$, qu'il est facile d'obtenir à l'état de pureté en partant du tungstate de sodium commercial.

Action du zinc sur le tungstate neutre de sodium. — La réaction est à peu près nulle. En chauffant un mélange à parties égales de tungstate neutre de sodium et de zinc en poudre, et en reprenant ensuite par l'eau le produit de la fusion, on redissout la plus grande partie du tungstate de sodium demeuré inaltéré. Il reste un très faible résidu, renfermant de l'acide tungstique et de l'oxyde de zinc.

(1) *Comptes rendus*, t. **129**, p. 600.
(2) *Ibid.*, t. **131**, p. 184.

Action du zinc sur le paratungstate de sodium. — On obtient un résultat tout différent, lorsqu'on chauffe du paratungstate de sodium mélangé avec une fois et demie son poids de zinc ; le zinc doit être grossièrement pulvérisé, et aussi exempt de fer que possible. Ce mélange est fortement chauffé, pendant plusieurs heures, à la température de volatilisation du zinc.

Après refroidissement, on épuise le produit de la fusion par l'eau chaude, qui dissout du paratungstate de sodium inaltéré et du tungstate neutre de sodium formé pendant l'opération ; les eaux de lavage ont une réaction fortement alcaline. On traite ensuite par l'acide chlorhydrique chaud, qui dissout de l'oxyde de zinc et parfois un peu de zinc restant, et qui décompose les tungstates insolubles ou peu solubles que l'eau n'a pas enlevés. On lave à l'eau, puis avec une solution un peu chaude de soude, qui dissout de l'acide tungstique et de l'oxyde bleu de tungstène. Après un dernier lavage à l'eau, il reste :

1° Des cristaux prismatiques de tungstate neutre de zinc ZnO,TuO^3, qui forment la plus grande partie du produit de la réaction, et sont disséminés dans toute la masse fondue. Ces cristaux, dont la longueur atteint quelquefois plus d'un centimètre, sont opaques et colorés en noir par un peu de tungstate ferreux (FeO=0,8 à 1,1 0/0) ; ils renferment aussi une très faible quantité de soude (Na^2O= 0,2 à 0,6 0/0) ;

2° Une petite quantité de cristaux jaune d'or, en forme d'écailles qui se déposent parfois sur les précédents, mais que l'on trouve surtout au fond de la masse ; ce sel a l'aspect caractéristique du tungstate tungsto-sodique de Wöhler, dont la formule est Na^2O,TuO^3+TuO^2,TuO^3 ;

3° Un peu de tungstène, ayant l'aspect d'une poudre grise amorphe, et en quantité très variable suivant les opérations.

Le zinc ne réagit donc pas sur le paratungstate de sodium comme sur le sel d'ammonium ; la réaction diffère complètement aussi de la réduction du paratungstate de sodium au moyen de l'étain, qui donne des tungstates tungsto-sodiques. Le zinc réduit d'abord une partie de l'anhydride tungstique du tungstate acide de sodium ; cette première réaction donne le tungstate tungsto-sodique jaune d'or, et dans certains cas un peu de tungstène. L'oxyde de zinc et le tungstate neutre de sodium, qui ont pris ainsi naissance, réagissent ensuite l'un sur l'autre pour former le tungstate neutre de zinc.

(Travail fait au laboratoire de Travaux pratiques de chimie du P. C. N.)

N° 197. — Plasticité des silicates et autres corps, retrait, dégourdi, odeur et goût terreux en céramiques; par M. F. GARROS.

Les produits spéciaux utilisés en les diverses industries céramiques avaient pour base les silicates d'alumine (kaolin, argiles, terres...); eux seuls étaient considérés comme pouvant posséder la plasticité nécessaire pour la fabrication des porcelaines, faïences, grès, terres cuites... J'ai donc ajouté les silicates de magnésie et de chaux (amiantes) pouvant être utilisés même seuls suivant leur qualité, leur pureté, de même la magnésie, talcs, etc.

Il arrive que suivant les états chimiques ou physiques des uns et des autres de ces divers silicates et autres corps, leur plasticité naturelle n'est quelquefois pas suffisante, d'autres fois elle est trop grande pour certains résultats. C'est-à-dire ils n'ont pas qualité suffisante de pouvoir être mis, après une pulvérisation même très tenue, en pâte susceptible d'avoir des particules pouvant rouler les unes sur les autres sans se détacher, ainsi pouvoir prendre par leur ensemble telle ou autre forme dans les mains du façonneur. S'ils ont cette première propriété, ils n'ont pas, parfois, celle de ne pas se fendiller à la dessiccation après façonnage, ou bien produisent un trop grand « retrait ».

Lorsqu'on voyait ces défaveurs, on faisait « pourrir » la pâte ou bien on la « dégraissait »; dans presque tous les cas on la « marchait » et la « battait »; souvent on ajoutait des matières déjà façonnées et séchées de même composition; en vue notamment du « dégraissage » on ajoutait du même produit déjà cuit ou autre produit relativement infusible, fréquemment c'était de la silice plus ou moins impure.

Si l'on a vu dans la « pourriture » seulement la sulfuration d'oxydes ferreux que l'on enlevait ensuite par transformation à l'air en sulfate ferreux et lévigation, et, si l'on a constaté que le brassage effectué par le dégagement d'hydrogène sulfuré était favorable à l'augmentation de plasticité, l'on n'avait encore pas approfondi, ni aperçu quelle pouvait être la cause de cette plasticité, accolement particulaire, cause que je vais m'efforcer de caractériser, qui pourra nous expliquer pourquoi tel ou autre mode donnait tels ou autres effets. En connaissant la cause nous pourrons, dans bien des cas, simplifier les pratiques qui ressortaient pour ainsi dire d'un empirisme et nous pourrons en sortir même de nouveaux résultats industriels.

Cet aperçu sur la cause de la plasticité nous permettra d'en tirer aussi un essai de théorie du « retrait », du « dégourdi » et de l' « odeur et goût terreux » que l'on n'avait jamais même ébauchée, tous phénomènes se liant bien à cette cause commune envisagée.

1° J'ai observé que des particules de silicates d'alumine (kaolin, argiles, terres...), de silicates de magnésie et de chaux (amiantes) et de bien d'autres corps en un état de ténuité extrême permettant de les voir, néanmoins, encore au microscope sans les artifices spéciaux de lumière transversale; particules mises en suspension dans l'eau, libres ont des mouvements excessivement rapides et complexes, aussi complexes que peut l'être la forme de leur surface. Deux particules placées l'une près de l'autre paraissent s'influencer dans leurs mouvements et toute une agglomération de particules ainsi disposées peut même posséder un mouvement général conséquent; deux, trois... particules accolées paraissent ne pouvoir se séparer et se meuvent ensemble. A ces mouvements il y a évidemment une cause, si une particule de camphre se meut sur l'eau nous savons pourquoi;

2° J'ai observé aussi que la compression, notamment des particules d'amiante pure, mises en pâte, a pour effet d'en augmenter la plasticité et d'éviter les fentes à la dessiccation, même après séparation de ces particules par des tamisages avec les tamis les plus fins; il en est de même pour les silicates d'alumine et corps aptes à la plasticité;

3° En laissant vieillir une pâte tenue humide, faite de silicates ou de corps aptes à la plasticité aussi bien purs qu'impurs, elle devient d'autant plus plastique qu'elle a été plus de temps dans cet état sans addition de quoi que ce soit;

4° Plus les particules dans un même silicate ou corps apte à la plasticité sont infimes, plus la plasticité de leur agglomération en pâte est grande. Aussi avec l'amiante où l'on pouvait penser que l'accolement des particules n'était qu'un feutrage d'autant plus réel que la fibre était moins pulvérisée, et, qu'elle conservait d'autant plus sa forme filamenteuse. C'est le contraire; on développe d'autant plus la plasticité que la pulvérisation est plus avancée, de même alors diminue la production des fentes à la dessiccation, en fait les séparations locales de particules;

5° L'on peut observer aussi que des objets se déforment d'autant plus facilement lors de l'influence de la chaleur, de la cuisson que l'eau de la pâte a été enlevée plus rapidement; le « coulage » où l'eau est enlevée relativement vite se prêtant plus à la défor-

mation que le « tournassage » par exemple. Les objets se déforment aussi d'autant plus facilement que la densité de la barbotine, de la pâte à façonnage est plus petite, en fait que la quantité d'eau est plus grande.

Pour ne citer que quelques faits venant d'autre part, nous savons que la compression sur divers corps développe de certains états d'énergie qui ont été appelés « rayons N »; il a été constaté aussi que l'air devenait radio-actif dans les caves, sous l'influence des matières argileuses particulièrement; à ces faits viennent s'en ajouter d'autres aussi intéressants.

Voilà bien des motifs, et de ceux que j'ai mis au jour le mouvement particulaire est le plus important, pour montrer qu'à la surface des particules, notamment de celle des corps à plasticité, il existe un état d'énergie qui va s'augmentant par la compression et paraissant aussi s'ordonner plus favorablement pour l'attraction par le roulement des particules les unes sur les autres, ou la durée de présence des particules les unes à côté des autres (vieillissement des pâtes).

L'expérience montre que la cohésion (attraction, accolement, plasticité) des particules est d'autant plus grande que ces particules sont plus petites : un graphique de circonférences égales, placées près les unes des autres à même distance au plus à la distance d'une zone de même épaisseur, nous montre donc des portions de zones communes, à l'une et à l'autre de ces circonférences. Si le diamètre de ces circonférences diminue, l'étendue des portions communes de zones diminue dans un rapport bien moindre que le diamètre de ces circonférences, figurant schématiquement les masses des particules; et, à partir d'une limite de petitesse, nous voyons une portion de zones commune à trois circonférences d'où il peut résulter une cohésion relative particulaire plus grande, toutefois sur une masse totale donnée, ces régions d'action communes deviennent donc d'autant plus nombreuses que les particules sont plus petites, et les éléments infimes en mouvements favorables se crocheteraient ainsi plus sur plus grande étendue.

Si les particules dans leurs mouvements sont surprises par suite de l'enlèvement trop rapide de l'eau, elles n'ont ainsi pas le temps de se bien localiser les unes près des autres, en fait le temps de se coincer pour ainsi dire, nous avons ainsi souvent des dissymétries, déformations ultérieurement dans les objets façonnés alors qu'ils ne sont plus tenus dans les moules ou les mains de l'artisan. Dans ce cas, nous voyons aussi un « retrait » plus grand

en l'objet lorsqu'il passe de l'état sec à l'état cuit, la chaleur venant apporter un nouvel élément d'action.

Le « retrait » n'est donc à l'évidence même qu'un rapprochement progressif des particules entre elles du fait de cette attraction particulaire.

L'on conçoit que des particules qui, au séchage, n'ont pu autant se rapprocher, se localiser par suite d'un enlèvement trop rapide de l'eau, sous l'action de la vibration calorifique elles se rapprochent d'autant plus, ce qui fait conséquemment un « retrait » plus grand au « dégourdi ». Nous voyons aussi pourquoi pour diminuer le « retrait » d'argiles... en somme pour le « dégraisser » on ajoute des corps non susceptibles d'attraction, de plasticité, tels la silice (sables...), ils peuvent avoir plusieurs effets : ils tiennent éloignés, séparés partiellement les champs d'action attractive; eux individuellement ne se rétractent pas, et, s'ils sont employés en vue de céramiques fondues, par leur difficile fusibilité dans les cas de non combinaisons ils retardent la fusion; comme d'autres corps relativement plus infusibles que la composition de la pâte à porcelaines, etc., ils servent de squelette pour maintenir l'objet soumis à la haute température.

Le « dégourdi » n'est pas produit par une fusion; en effet, lorsque l'objet façonné est sec, il a une certaine consistance, une solidité plus ou moins grande suivant les corps employés; à l'évidence, il n'y a pas fusion; non plus au « dégourdi », puisque la matière, soit en cet état répulvérisée, soit en l'industrie de la porcelaine d'amiante, possède encore de la plasticité qui paraît même avoir augmenté la chaleur paraît avoir apporté une énergie attractive particulaire d'autant plus grande que le « dégourdi » est plus poussé.

La fusion est accusée par un commencement de translucidité vue par mouillage ou à l'état sec sous certaines épaisseurs, qui est conséquence alors d'un mouvement moléculaire intra-particulaire favorable au passage de vibrations lumineuses. Alors les particules perdent de leur nature; elles fusent plus ou moins vite les unes dans les autres suivant leur fusion immédiate ou graduelle, ainsi nous avons le « biscuit ». Phenomène que nous apercevons bien apparemment dans ses phases successives en l'industrie de la porcelaine d'amiante, où l'on peut obtenir du biscuit translucide et poreux facilement (translucidité et porosité simultanées passaient pour être impossibles en céramiques, porcelaines), même d'autant plus poreux qu'il est plus translucide; après quoi vient l'imperméabilité.

L' « odeur et goût terreux » des céramiques en général n'ont

été observés qu'en le « dégourdi » ; cette odeur et ce goût produits par l'intervention de liquides, disons : l'eau, cette odeur et ce goût disparaissent donc après passage d'une quantité d'eau variant de l'une à l'autre substance. J'ai observé qu'après avoir fait passer de l'eau dans des « dégourdis » ils se montraient plus durs, plus résistants ; il parait bien, dès lors, que sous l'influence de l'eau il y a une infime quantité de matière distraite des cycles d'attraction, et, que cette infime quantité de matière enlevée de la masse restante, celle-ci n'en est plus gênée dans ses phases d'attraction particulaire, elle devient plus solide ; la tension de la vapeur de l'eau participe à porter ainsi cette infime partie à l'odorat tout comme l'eau même la porte au goût. Je ne vois aussi actuellement que cette théorie à ces derniers faits.

N° 198. — Cuissons, émaillages, décors de céramiques : porcelaines, faïences, etc. ; par M. F. GARROS.

Jusqu'à présent pour porter un objet si fragile, que l'est une pièce qui vient d'être façonnée et seulement séchée, aussi pour porter un objet « dégourdi » ou « biscuit », émaillé ou pas, à une haute température convenable pour en faire l'une ou l'autre céramique, on croyait indispensable de les monter de degrés insensiblement, graduellement, etc., et en repartissant autant que possible le feu bien uniformément dans les foyers s'il en existait plusieurs. Ces objets, par suite de leur non-conductibilité pour la chaleur, étant bien susceptibles de briser par le fait des inégalités de températures.

Lorsque l'on avait apprécié par pyromètre ou des « montres-étalons », ou autrement, que la température avait été assez haute dans le laboratoire du four, on cessait le feu et on laissait refroidir lentement en ayant soin de fermer toutes ouvertures du four plus ou moins hermétiquement suivant la qualité du produit.

D'après l'importance des fours, c'était ainsi des 40...-50... heures employées pour cette opération. Avant la disposition nouvelle de mon « four à double renversement de flamme et récupération », dont j'ai parlé en l'une des dernières séances, on avait même souvent par places quantité de pièces déformées, trop fondues, ou bien le biscuit ou l'émail n'étaient pas suffisamment ternes ou glacés, on ne pouvait voir, évidemment, ce qui se passait dans les cazettes et retirer « à point » certaines pièces, ou continuer le feu pour ce qui n'avait pas été porté à température suffisamment haute, ainsi l'on

avait divers choix, succès, insuccès, profits divers, souvent cuissons même onéreuses tant à Sèvres qu'à Limoges, etc.

Mais, si mon four améliore déjà cet état de choses en réalisant dans le laboratoire une température qui se rapproche tout à fait de l'uniformité, ce four employé avec ce mode de cuisson à ascension lente de température et refroidissement lent consomme encore inutilement l'équivalent d'une perte de calories relativement considérable, perte inhérente à ce mode de cuisson.

Et, si pour certaines causes les dépenses, frais, montent en l'industrie, il est dû à l'initiative de les diminuer particulièrement par des progrès techniques afin qu'elle puisse même être florissante pour le bien-être général.

Soit un four de porcelaine garni de ses cazettes et objets divers : pour le monter en température de cuisson il faut n calories pour la cazetterie, plus n' calories pour la marchandise, plus n'' calories pour la masse du four (n et n'' sont relativement considérables).

Au refroidissement il se perd — en le mode exclusif actuel — n et n'. En supprimant cette perte nous aurions donc réalisé une économie considérable; le moyen d'arriver à ce résultat est de pouvoir introduire brusquement les objets à cuire, ou émailler, ou décorer à la haute température convenable et de les sortir instantanément. Ainsi conserver n et n'' par toute une série de remplacements d'objets, auquel cas la perte de n et n'' devient négligeable. Avec ce nouveau mode de rentrer, sortir, remplacer les objets, en le temps de 40...-50... h., produire 30..., 40..., 50... fois plus. Cette vitesse de production dépend de l'élévation de température dans un four-moufle ordinaire à alandier, ou du genre de celui que j'ai établi et décrit dans la séance du 8 juillet, à double direction de flamme; ou bien ces cuissons peuvent être faites dans un four à feu pouvant être continu, soit le mien que j'ai décrit en la même séance, qui est à double renversement de flamme ou bien dans les fours qui étaient habituellement employés; les uns et les autres pouvant être transformés sans grandes dépenses, pour ainsi dire en « fours-moufles », en mettant des « cazettes-niches » à demeure avec des portes mobiles; transformations, descriptions d'organes qu'il serait trop long de décrire ici.

Mon nouveau moyen de cuissons — que j'ai dénommées « instantanées » par contraste avec le moyen employé depuis l'antiquité, dont je viens de dire quelques mots — convient surtout pour des objets relativement minces, il est donc utile dans nombre d'industries céramiques; il consiste à placer les objets à cuire (crus) ou à

émailler (crus ou dégourdis) ou à décorer (émaillés ou pas) au nombre de un ou d'une quantité dans des boites conductrices pour la chaleur, non susceptibles de casser en les portant même brusquement à haute température ou en les sortant même brusquement de haute température à l'air libre. Ces objets posés sur un isolant mis dans le fond de la boite (sable ou tessons, terre réfractaire...); ainsi les cuire, les émailler ou les décorer. Ces boites peuvent même ne pas être recouvertes par couvercle dans divers cas.

On n'a pas ainsi l'objet surpris par les inégalités existantes dans un feu brusque ou par les inégalités existantes dans un refroidissement brusque à l'air libre, on peut dire « brusque » puisqu'il passe ainsi en un court instant de la température ambiante 15...-20°... à 1200...-1600°... et inversement, température plus ou moins haute suivant les céramiques. L'échauffement de l'atmosphère interne de la boite se fait assez uniformément par suite de sa conductibilité, et même si elle est ouverte dans divers cas, l'atmosphère du four plus chaude d'abord qui est au-dessus de l'ouverture de la boite ne se diffuse pas, étant plus légère, avec celle de l'intérieur de la boite que lorsque celle-ci s'est échauffée; le phénomène est inverse pendant le refroidissement brusque, les diffusions gazeuses y sont suffisamment régulières. .

L'on a ainsi ces résultats, autant que j'ai pu m'en convaincre par les divers essais faits sur diverses céramiques et notamment sur les 9 à 10,000 pièces qui ont été ainsi traitées ces temps-ci à l'industrie de la porcelaine d'amiante. Il faut avoir soin, au préalable, évidemment de bien sécher les pièces, surtout poreuses, sinon la tension intérieure de l'eau développée brusquement en causera le bris.

Il vient de suite à l'esprit d'objecter : « Mais le rayonnement de la cazette-niche portée à haute température lorsque l'on ouvre pour entrer, sortir, remplacer, et les calories nécessaires à l'échauffement des boites conductrices sont des pertes de feu ».

C'est vrai ! mais je dirai : les cazettes-niches sont complètement fermées, avec porte mobile, elles n'ont pas besoin d'orifice d'échappement, il n'y a donc pas d'entrée sensible d'air pendant les ouvertures de porte qui peuvent avec certaines dispositions s'effectuer dans un court temps insignifiant. Quant aux boites, il est tout indiqué de les mettre en fer pour des températures au-dessous de 1500° — émaillées pour en rendre l'usure insignifiante —. Qu'est la perte de calories pour ces phases d'opération alors que dans une même boite relativement légère on peut mettre

suivant l'importance 1,2..., 500..., 600... pièces, lorsque le fer notamment a une chaleur spécifique relativement petite et lorsque $n + n'$ qui portaient soient, sur ce nombre de pièces, n et n' approchantes en plus ou moins de n' nécessaires pour ces pièces, peuvent porter à présent sur 10..., 20..., 50... fois plus et deviennent ainsi relativement insignifiantes. En ajoutant l'économie de temps puisque l'on peut produire 10..., 20... fois plus dans le même temps et cette possibilité de sortir la céramique au moment jugé opportun après l'avoir observée par un regard, il est aisé de constater, comme nous l'avons fait, qu'il y a là un progrès important.

Pour les températures au-dessus de 1450-1500°, j'étudie une nouvelle céramique conductrice; en résolvant cette question nous aurions ainsi un nouvel appoint désiré pour d'autres utilisations.

En verrerie l'utilisation de boîtes conductrices de la chaleur, en fer par exemple, chauffées convenablement, en y mettant les objets après soufflage ou moulage, ou bien après les avoir réchauffés à point, peut constituer un mode de refroidissement rapide qui en évitant les trempes partielles fait un mode de « trempage » nouveau. En la vitrification superficielle de métaux pour éviter des coups de vents contre lesquels la conductibilité du métal traité ne peut certaines fois réagir, il peut y avoir là aussi divers bienfaits.

Je dois ajouter qu'en ce nouveau mode de cuissons, émaillages instantanés nous n'avons plus tant de cazettes à rentrer, sortir; gros matériel qui se brise et sans cesse à remplacer.

N° 199. — Sur la solubilité réciproque de l'essence de térébenthine et de l'alcool aqueux; par MM. M. VÉZES et M. MOULINE.

I. — L'essence de térébenthine et l'alcool absolu sont miscibles en toute proportion, et l'on peut refroidir très fortement leur mélange sans qu'il cesse d'être homogène. Il n'en est pas de même avec l'alcool aqueux : l'alcool à 98° centésimaux, par exemple, se mêle aussi à l'essence en toutes proportions en donnant un mélange homogène, si l'on opère à la température ordinaire; mais, si l'on refroidit ce mélange, on le voit se diviser en deux couches distinctes, à une température variable avec la pression sous laquelle on opère (1) et avec le rapport des poids des deux liquides mélan-

(1) Dans tout ce qui va suivre, nous supposerons la pression constamment

gés. Sous la pression atmosphérique normale, cette température où le mélange devient hétérogène, est de — 32° environ pour un mélange à poids égaux d'alcool à 98° et d'essence; elle s'élève à — 19° environ pour un mélange de 1 partie d'alcool à 98° et de 3 parties d'essence; elle s'abaisse à — 63° environ pour un mélange de 2 parties d'alcool à 98° et de 1 partie d'essence.

A chaque composition du mélange « alcool à 98° — essence » correspond ainsi une température à laquelle il cesse d'être homogène, et au-dessous de laquelle il reste séparé en deux couches : une couche supérieure, formée principalement d'alcool aqueux, mais contenant vraisemblablement aussi de l'essence, et dans laquelle, d'ailleurs, le rapport de l'eau à l'alcool n'est pas forcément égal à celui qui correspond à l'alcool à 98°; et une couche inférieure, formée principalement d'essence, mais pouvant contenir aussi de l'alcool et même de l'eau. Nous appellerons cette température la *température de séparation* relative au mélange considéré, et nous définirons la composition de ce mélange par le poids z d'alcool aqueux contenu dans l'unité de poids du mélange. Portant en abscisses les températures de séparation T, en ordonnées les compositions z des mélanges correspondants, nous aurons, pour chaque concentration de l'alcool aqueux employé [définie, soit volumétriquement par le degré centésimal, c'est-à-dire le volume v d'alcool absolu contenu, à 15° centigrades, dans 100 volumes d'alcool aqueux; soit plutôt pondéralement, par le poids y d'alcool absolu contenu dans l'unité de poids d'alcool aqueux (1)], une courbe que nous appellerons *courbe de séparation* des mélanges d'essence et d'alcool de titre y. Enfin l'ensemble des courbes obtenues en faisant varier le titre de l'alcool fournira, dans l'espace défini par les trois axes rectangulaires OT, Oy, Oz, une surface qui sera la *surface de séparation* des mélanges ternaires « essence-alcool-eau » (2).

égale à la pression atmosphérique : l'influence des variations de pression sur le phénomène qui nous occupe est d'ailleurs négligeable tant que l'on s'écarte peu de cette pression normale.

(1) Le passage de l'une à l'autre de ces deux expressions du titre alcoolique exige la connaissance des densités D de l'alcool absolu (à 15°, par rapport à l'eau à 15°) et D_v de l'alcool aqueux de titre volumétrique v (à 15°, par rapport à l'eau à 15°); l'une et l'autre sont fournies par les tables de Gay-Lussac corrigées par Mendelejeff (*Pogg. Ann.*, 1869, t. 138, p. 103 et 238). On a :

$$y = \frac{v.D}{100\,D_v}.$$

(2) Cette surface correspond à la *surface dinérique* envisagée, dans un

Nous avons déterminé, par la méthode déjà employée dans des recherches analogues par W. Alexejew (*Ann. de Wiedemann*, 1886, t. **28**, p. 305) et V. Rothmund (*Zeit. physik. Ch.*, 1898, t. **26**, p. 433), une série de sections de cette surface par des plans parallèles à TOz, c'est-à-dire une série de courbes de séparation relatives chacune à un alcool aqueux de titre donné (y = Const). La description du mode opératoire employé et le détail des résultats obtenus feront l'objet d'une publication ultérieure : nous nous bornerons ici à indiquer, par deux exemples, l'allure générale de ces courbes, et à montrer quelles conclusions s'en dégagent.

II. — Citons, dans ce but, les résultats obtenus avec l'alcool à 98° centésimaux et l'alcool à 95° centésimaux :

Alcool à $v = 98,0$; $y = 0,968$.

Poids d'alcool à 98° dans l'unité de poids du mélange.	Température de séparation.
$z = 0,027$	T = −35°6
0,048	−23,0
0,095	−20,9
0,132	−18,1
0,160	−17,8
0,214	−18,8
0,329	−20,9
0,426	−26,1
0,482	−30,0
0,580	−45,3
0,719	−79,2

Alcool à $v = 95,0$; $y = 0,924$.

Poids d'alcool à 98° dans l'unité de poids du mélange.	Température de séparation.
$z = 0,024$	T = +20°7
0,034	+42,2
0,072	+53,0
0,107	+53,1
0,203	+44,0
0,306	+37,2
0,439	+31,9
0,483	+29,6
0,528	+23,9
0,614	+16,3
0,766	−15,5
0,811	−24,0
0,871	−63,0

Ces deux exemples suffisent à montrer que, comme la plupart des systèmes binaires déjà étudiés au même point de vue, les mélanges d'essence de térébenthine et d'alcool aqueux donnent des courbes de séparation qui tournent leur convexité vers la région des températures élevées, et se rapprochent, aux basses températures, des lignes terminales $z = 0$ (essence pure) et $z = 1$ (alcool aqueux pur).

Nous voyons en outre que, plus l'alcool employé est aqueux (plus son titre est bas), plus la courbe qui lui correspond se rapproche des températures élevées; inversement, les mélanges d'es-

analogue, mais avec une définition différente des variables employées, par J. P. Snell (*Journ. of Physical Chemistry*, 1898, t. **2**, p. 457).

sence et d'alcool absolu ne donnant aucune séparation, même à très basse température, nous pouvons en conclure que la courbe analogue relative aux mélanges binaires d'essence et d'alcool absolu (courbe qui est la section de la surface de séparation par le plan $y = 1$) est toute entière rejetée très loin, dans la région des basses températures.

Enfin il résulte des nombres qui précèdent que, contrairement à ce qui a été observé par Alexejew et Rothmund pour la plupart des systèmes binaires étudiés par eux, ces courbes sont loin d'être symétriques : elles sont, dans leur ensemble, beaucoup plus voisines de la ligne terminale $z = 0$ (essence pure) que de la ligne terminale $z = 1$ (alcool aqueux pur). La température maxima de séparation (température où la courbe présente une tangente perpendiculaire à l'axe OT) correspond, pour l'une ($y = 0{,}968$) à une composition d'environ $z = 0{,}160$, et pour l'autre ($y = 0{,}924$) à une composition d'environ $z = 0{,}090$. Ce caractère est général, et s'étend aux autres courbes correspondant à des alcools aqueux de titre différent : il paraît d'autant plus marqué que le titre de l'alcool est plus bas. On peut en conclure que, à une température donnée, l'addition d'une faible quantité d'alcool aqueux à beaucoup d'essence suffit pour fournir un mélange hétérogène, tandis que l'on pourra dissoudre dans l'alcool aqueux de grandes quantités d'essence sans en troubler l'homogénéité. Par exemple, à la température de + 40°, l'addition à l'essence de 3 0/0 d'alcool à 95° ($z = 0{,}029$) suffit pour que le mélange se trouble et se sépare en deux couches ; tandis que, à la même température, l'alcool à 95° peut dissoudre jusqu'à trois fois son poids, c'est-à-dire 300 0/0 d'essence ($z = 0{,}250$) sans cesser d'être homogène (1). En langage courant, on dira que l'alcool aqueux est très peu soluble dans l'essence, tandis que l'essence est très soluble dans l'alcool aqueux.

III. — L'allure notablement dissymétrique des courbes de séparation des mélanges d'essence et d'alcool aqueux montre combien il serait dangereux, dans beaucoup de cas, d'appliquer sans une sérieuse étude préalable la méthode d'analyse proposée en 1895

(1) Ceci constitue une expérience de cours facile à montrer, même à un nombreux auditoire, pourvu que l'on ait soin de colorer l'alcool par une trace de réactif insoluble dans l'essence, par exemple le bleu lumière. L'expérience peut être réalisée aussi à la température ordinaire, mais la différence des deux cas est alors moins marquée : à + 20°, par exemple, les limites de séparation sont $z = 0{,}024$ (environ 2 0/0 d'alcool à 95° dans l'essence) et $z = 0{,}580$ (environ 72 0/0 d'essence dans l'alcool à 95°).

par L. Crismer (*Bull. de l'Acad. roy. de Belgique*, 3e série, t. **30**, p. 97), sous le nom de méthode des températures critiques de dissolution (1). L'auteur désigne par ce nom et par le symbole abrégé T.C.D. ce que nous appelons la température maxima de séparation des mélanges du liquide étudié et d'un dissolvant approprié (2); et il admet que cette température maxima reste constante quand on fait varier dans un large intervalle la concentration du mélange; autrement dit, que la courbe de séparation peut être, sur une grande portion de son parcours, et notamment au voisinage de son milieu ($z = 0{,}500$), confondue avec sa tangente, celle-ci étant perpendiculaire à l'axe OT. Cette hypothèse se trouve réalisée dans le cas de quelques-uns des mélanges binaires étudiés par Alexejew et par Rothmund, ainsi que dans celui des mélanges plus complexes étudiés par L. Crismer (*loc. cit.*, p. 107) en vue de fixer les limites d'erreur de sa méthode (beurre et alcool aqueux, margarine et alcool aqueux, huile de colza et alcool aqueux); mais elle peut aussi être très éloignée de la réalité : le cas des mélanges d'essence de térébenthine et d'alcool aqueux en fournit un exemple frappant. La courbe relative à l'alcool à 98° ne peut, à un cinquième de degré près, être confondue avec sa tangente normale à OT ($T = -17°,8$) que dans l'intervalle de $z = 0{,}140$ à $z = 0{,}180$; pour celle relative à l'alcool à 95°, la tangente $T = +58°,2$ ne se confond avec la courbe que de $z = 0{,}070$ à $z = 0{,}110$. Il est évident que la température de séparation ne peut plus, dans le cas de pareils mélanges, être envisagée comme une constante physique pratiquement indépendante de la concentration; sa mesure n'a de sens que dans le cas de mélanges de concentration connue, et par là disparaît le principal avantage de la méthode de L. Crismer, qui est d'opérer « sans pesée ni mesure de volumes » (*loc. cit.*, p. 124; voir aussi p. 101).

Dans une publication postérieure (*Bull. de l'Assoc. belge des Ch.*, 1902, t. **16**, p. 88), L. Crismer a d'ailleurs reconnu lui-même

(1) Valenta (*Dinglers Polyt. Journ.*, t. **252**, p. 256) avait déjà indiqué, en 1884, comme un bon moyen pour la reconnaissance des huiles grasses et l'étude de leurs falsifications, la mesure de la température de séparation de leur mélange avec l'acide acétique glacial.

(2) La dénomination de « température critique de dissolution » n'est correcte et ne peut être conservée que dans le cas des mélanges binaires; pour ces mélanges en effet, la température maxima de séparation est une température critique au sens propre du mot. Il n'en est plus de même dans le cas des mélanges ternaires : voir à ce sujet P. Duhem (*Traité de Mécanique chimique fondée sur la thermodynamique*, t. **4**, p. 170) et aussi F. A. H. Schreinemakers (*Arch. néerl. des Sc. exactes et naturelles*, 2e série, 1900, t. **3**, p. 52 et 76).

l'exagération de ses premières conclusions, en recommandant comme « indispensable » la fixation préalable des limites de ce qu'il appelle « la région critique », c'est-à-dire « l'échelle des concentrations variables correspondant à une T.C.D. constante ».

Tout récemment enfin (*Bull. de l'Assoc. belge des Ch.*, 1901, t. **18**, p. 18), le même auteur a présenté sa méthode comme applicable « sans pesée ni mesure *exacte* de volumes » à la mesure du degré d'hydratation de l'alcool, en employant comme dissolvant un pétrole d'origine américaine avec lequel la région critique est « exceptionnellement limitée » : la proportion (volumétrique) de l'alcool dans le mélange « alcool-pétrole » n'y varie, en effet, que de $30/57 = 0{,}526$ à $30/61{,}8 = 0{,}485$, soit une variation de 0,041, à peu près égale à celles que nous avons observées pour les mélanges « essence-alcool aqueux ». Mais il n'est pas certain que l'emplacement de cette région, déterminé au moyen d'alcool anhydre, reste le même avec de l'alcool de plus en plus hydraté : on vient de voir que, pour les mélanges d'alcool aqueux et d'essence, la région dont il s'agit se déplace de 0,070 quand on passe de l'alcool à 98° à l'alcool à 95°. Il reste donc à établir, pour justifier cette dernière application de la méthode de L. Crismer, que le rapport dans lequel il faut mélanger le pétrole et l'alcool aqueux, pour ne pas sortir de la « région critique », est indépendant du degré d'hydratation de l'alcool.

IV. — La connaissance des courbes de séparation relatives à de l'alcool aqueux à divers titres, c'est-à-dire des sections par divers plans parallèles à TOZ de la surface de séparation des mélanges ternaires essence-alcool-eau, permet de déterminer les sections de la même surface par des plans parallèles à YOZ, c'est-à-dire les isothermes de cette surface. Dans le plan YOZ ou dans tout plan parallèle, chaque point représente un mélange essence-alcool-eau de composition déterminée, son abscisse y donnant le titre pondéral de l'alcool aqueux au moyen duquel il est constitué, son ordonnée z donnant la proportion de cet alcool aqueux dans le mélange total. Cela étant, l'isotherme $T = +20°$, par exemple, sera une ligne séparant les uns des autres les mélanges qui, à cette température, sont homogènes (ce sont ceux qui contiennent peu d'eau, et par suite sont voisins de la ligne terminale $y = 1$), et ceux qui, à la même température, sont hétérogènes (ce sont ceux qui contiennent beaucoup d'eau, et par suite sont du côté de la ligne terminale $y = 0$).

Nous avons construit, entre les valeurs $y = 0{,}900$ et $y = 0{,}970$

du titre alcoolique, les isothermes relatives aux températures de $-20°$, $0°$, $+20°$ et $+40°$. Voici les données permettant de reconstituer ces courbes :

TITRE DE L'ALCOOL AQUEUX.		PROPORTION D'ALCOOL AQUEUX DANS LE MÉLANGE.			
Volumétrique.	Pondéral.	Isotherme $-20°$.	Isotherme $0°$.	Isotherme $+20°$.	Isotherme $+40°$.
$t = 93,4$	$y = 0,903$	Valeurs très faibles.	Valeurs très faibles.	$z = 0,015$	$z = 0,033$
95,0	0,925			0,023	0,034
95,7	0,934			0,024	0,037
96,1	0,941			0,041	»
96,5	0,946	$z = 0,003$	$z = 0,006$ presque tang.	»	»
97,3	0,958	0,004	$z = 0,084$	»	»
98,0	0,968	0,090	»	»	»
.....	.....	.....	.....	.....	.....
98,0	0,968	0,302	» presque tang.	»	»
97,3	0,958	0,534	$z = 0,084$	»	»
96,5	0,946	0,650	0,508	»	»
96,1	0,941	0,667	0,538	0,170	»
95,7	0,934	0,726	0,619	0,352	0,070
95,0	0,925	0,794	0,708	0,582	0,250
93,4	0,903	0,840	0,790	0,710	0,570

Comme il était à prévoir d'après la forme dissymétrique des courbes de séparation, ces isothermes sont aussi notablement dissymétriques : elle sont, dans leur ensemble, beaucoup plus voisines de la ligne terminale $z = 0$ (essence pure) que de la ligne terminale $z = 1$ (alcool aqueux pur).

On voit que ces courbes isothermiques fournissent directement la solution du problème suivant, dont l'importance est capitale au point de vue de l'emploi, pour l'éclairage domestique, de l'alcool carburé par l'essence de térébenthine : obtiendra-t-on un liquide homogène, si, à une température donnée, on mélange dans un rapport donné de l'essence de térébenthine et de l'alcool aqueux de titre donné ?

N° 200. — Action de l'acide nitreux sur les éthers β-cétoniques-α-substitués (I) ; par MM. L. BOUVEAULT et René LOCQUIN.

L'action de l'acide nitreux sur les premiers termes de la série des éthers acétylacétiques α-substitués a été étudiée en premier

lieu par MM. V. Meyer et Züblin (1). Ces deux auteurs dissolvaient l'éther dans la potasse aqueuse ou alcoolique, ajoutaient ensuite du nitrite de sodium, puis un acide étendu. Ils constataient que les produits obtenus sont complexes et varient suivant le mode opératoire.

L'acide nitreux réagit sur l'éther β-cétonique simultanément suivant les deux équations différentes :

$$CH^3\text{-}CO\text{-}\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{CH}}\text{-}CO^2C^2H^5 + NO^2H = CH^3\text{-}CO\text{-}\underset{\displaystyle NOH}{\underset{\|}{C}}\text{-}R + CO^2 + C^2H^6O,$$

$$CH^3\text{-}CO\text{-}\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{CH}}\text{-}CO^2C^2H^5 + NO^2H = CH^3\text{-}CO^2H + \underset{\displaystyle NOH}{\underset{\|}{R\text{-}C}}\text{-}CO^2C^2H^5.$$

La première réaction donne naissance à une isonitrosoacétone, qui constitue la monoxime de l'α-dicétone R-CO-CO-CH³; la seconde, à l'éther d'un acide α-isonitrosé qui est en même temps l'oxime d'un éther glyoxylique substitué, homologue supérieur du pyruvate d'éthyle. Ces éthers-oximes étant très facilement saponifiés par les alcalis, on obtient dans leur préparation une notable quantité de l'acide correspondant R·C(NOH)-CO²H.

L'opération se faisant en liqueur alcaline, aux produits de l'action de l'acide nitreux s'ajoutent ceux de l'action des alcalis, c'est-à-dire l'acétone et l'acide gras formés suivant les deux équations classiques :

$$CH^3\text{-}CO\text{-}CH\begin{cases}CO^2C^2H^5\\ R\end{cases} + 2KOH = CO^3K^2 + C^2H^6O + CH^3\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}R,$$

$$CH^3\text{-}CO\text{-}CH\begin{cases}CO^2C^2H^5\\ R\end{cases} + 2KOH = CH^3\text{-}CO^2K + R\text{-}CH^2\text{-}CO^2K + C^2H^6O.$$

V. Meyer et Züblin cherchèrent à déterminer les conditions dans lesquelles il fallait se placer pour produire à volonté une oxime d'éther glyoxylique ou une monoxime d'α-dicétone. Ils firent varier la quantité d'alcali et le temps de contact avec lui et furent amenés, à propos de la nitrosation du méthylacétylacétate d'éthyle, à formuler les trois règles suivantes :

1° *On obtient l'isonitrosométhyléthylcétone (monoxime du diacétyle) lorsqu'on fait agir l'acide azoteux sur l'éther méthyl-*

(1) V. Meyer et Züblin, *D. ch. G.*, 1878, t. **11**, p. 320; et *Bull. Soc. chim.* 1878, t. **30**, p. 353.

acétylacétique dissous dans un excès (environ 3 molécules) de potasse aqueuse ;

2° *On obtient l'éther isonitroso ou oximidopropionique (oxime du pyruvate d'éthyle) lorsqu'on dissout le méthylacétylacétate d'éthyle dans une molécule de potasse alcoolique, qu'on étend d'eau et qu'on traite ensuite par l'acide nitreux ;*

3° *L'acide oximidopropionique se forme, lorsque après avoir opéré comme dans le second cas et après action de l'acide nitreux on alcalinise à nouveau et qu'on n'achève le traitement qu'après plusieurs jours* (1).

Ils expliquèrent la double réaction de l'acide nitreux en admettant la formation préalable d'un dérivé nitrosé vrai

$$CH^3\text{-}CO\text{-}\underset{\displaystyle NO}{\overset{\displaystyle R}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}\text{-}CO^2C^2H^5,$$

susceptible de subir deux dédoublements différents par les alcalis, comme le font les éthers β-cétoniques eux-mêmes.

Les deux savants allemands ne parvinrent jamais à isoler le dérivé nitrosé intermédiaire. De plus, l'application de leurs règles ne leur donna que de très mauvais rendements, et, parfois, des insuccès complets.

Leurs continuateurs, Wleügel (2), Treadwell et Westenberger (3) furent plus heureux dans quelques cas particuliers, mais constatèrent que les règles de Meyer et Züblin devenaient de moins en moins applicables à mesure qu'augmente le poids moléculaire du radidical substituant.

M. Cérésole fit faire à la question un progrès important (4). Il constata : 1° *que lorsqu'on dissout l'éther* β-*cétonique dans la quantité correspondante de potasse aqueuse, qu'on ajoute immédiatement l'azotite de soude et qu'on acidule aussitôt, on a une oxime pyruvique ;* et 2° *que lorsqu'au contraire on abandonne 24 heures la solution alcaline avant d'aciduler, on a une monoxime de dicétone.*

1) V. Meyer et Züblin, *D. ch. G.*, 1878, t. **11**, p. 692; et *Bull. Soc. chim.*, 1879, t. **31**, p. 384.

2) Wleügel, *D. ch. G.*, 1883, t. **15**, p. 1057; et *Bull. Soc. chim.*, 1882, t. **38**, p. 390.

3) Treadwell et Westenberger, *D. ch. G.*, 1882, t. **15**, p. 2786; 1883, t. **16**, p. 2991; et *Bull. Soc. chim.*, 1883, t. **39**, p. 524; 1884, t. **42**, p. 444.

4) Cérésole, *D. ch. G.*, t. **15**, p. 1326 et 1871; et *Bull. Soc. chim.* (2), t. **38**, p. 390; t. **39**, p. 35.

M. Cérésole en conclut que les oximes de pyruvates prennent naissance par l'action de l'acide nitreux sur les éthers β-cétoniques, tandis que les monoximes de dicétones se forment dans l'action du même agent sur les acides β-cétoniques eux-mêmes, ou sur leurs sels alcalins.

Le travail de M. Cérésole apporte à la fois une méthode excellente pour la préparation des isonitrosocétones les plus simples et l'explication non douteuse de leur mode de formation.

Son procédé consiste à saponifier à froid l'éther β-cétonique par agitation avec de la potasse à 2 1/2 0/0 et à ajouter ensuite du nitrite de sodium et un acide minéral. La réaction, qui donne exclusivement naissance à une monoxime d'α-dicétone, a lieu suivant l'équation :

$$CH^3\text{-}CO\text{-}\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{CH}}\text{-}CO^2H + NO^2H = CO^2 + CH^3\text{-}CO\text{-}\underset{\displaystyle NOH}{\overset{\displaystyle \|}{C}}\text{-}R + H^2O.$$

Malheureusement la méthode de M. Cérésole devient de moins en moins applicable à mesure que le radical R augmente, par suite de l'insolubilité croissante des éthers dans les alcalis étendus.

Les expériences de M. Cérésole passèrent presque inaperçues et on n'en tira pas tout le profit qu'on aurait dû en tirer. Lorsque plus tard, en vue d'étudier des réactions spéciales, Fürth (1), von Pechmann (2) et ses collaborateurs, Otte (3) et Dahl (4), puis Thal (5), Behr-Bregowski (6) et enfin plus récemment Ponzio et Prandi (7) voulurent obtenir certains éthers d'acides isonitrosés ou certaines isonitrosocétones, ils se contentèrent d'appliquer les anciens procédés, sans chercher à approfondir le mécanisme des réactions.

Etant données les matières premières employées, la méthode de

(1) Fürth, *D. ch. G.*, 1883, t. **16**, p. 2180; et *Bull. Soc. chim.*, 1884, t. **41**, p. 514.

(2) V. Pechmann, *D. ch. G.*, 1887, t. **20**, p. 3162 et 3213; 1888, t. **21**, p. 1412, et *Bull. Soc. chim.*, 1888, t. **49**, p. 489.

(3) V. Pechmann et Otte, *D. ch. G.*, 1889, t. **22**, p. 2115 à 2123.

(4) V. Pechmann et Dahl, *D. ch. G.*, 1890, t. **23**, p. 1421; et *Bull. Soc. chim.* (3), 1891, t. **6**, p. 277.

(5) Thal, *D. ch. G.*, 1892, t. **25**, p. 1718; et extrait *Bull. Soc. chim.*, 1892, t. **8**, p. 1304.

(6) Behr-Bregowski, *D. ch. G.*, 1897, t. **30**, p. 1515; et *Bull. Soc. chim.*, 1897, t. **18**, p. 1324.

(7) Ponzio et Prandi, *Gazz. chim. ital.*, 1898, t. **28** (II), p. 280.

M. Cérésole ne peut conduire qu'aux isonitrosocétones de formule générale :

$$CH^3\text{-}CO\text{-}C(NOH)\text{-}R'.$$

Dans l'intention de préparer les isonitrosocétones du type tout à fait général R-CO-C(NOH)R', nous avons cherché à l'appliquer aux nouveaux éthers acylacétiques α-substitués

$$R\text{-}CO\text{-}CH\begin{cases}CO^2C^2H^5\\R'\end{cases},$$

dont MM. Bouveault et Bongert (1) ont, il y a deux ans, indiqué un mode de préparation que depuis nous avons généralisé.

Ici, comme dans le cas des éthers acétylacétiques α-substitués où R' est un radical alcoolique possédant plus de cinq atomes de carbone, la méthode de M. Cérésole ne s'applique pas, parce qu'on ne peut obtenir la saponification préalable de l'éther employé.

Nous indiquerons, dans une prochaine publication, comment nous avons pu préparer les acides acylacétiques α-substitués les plus compliqués et les transformer dans les monoximes d'α-dicétones correspondantes. Dans le présent mémoire nous nous contenterons d'étudier l'action de l'acide nitreux sur les éthers correspondants, action qui, d'après M. Cérésole, donne des éthers d'acides α-isonitrosés.

Nous avons vu que, pour atteindre ce résultat, M. Cérésole, après MM. V. Meyer et Züblin, dissolvait l'éther β-cétonique dans la soude aqueuse ou alcoolique, additionnait la solution de nitrite de sodium, et acidifiait aussitôt en refroidissant.

Or, quand après avoir ajouté la solution de nitrite, on traite par un acide fort, ce dernier avant de mettre l'acide nitreux en liberté, sature l'alcali et précipite l'éther. La dissolution préalable dans l'alcali semble donc tout à fait inutile. En réalité la réaction a lieu en liqueur acide, c'est-à-dire entre l'éther libre et l'acide nitreux naissant.

Si l'on opère en solution alcoolique, les choses se passent de même, si ce n'est que l'éther, au lieu de se séparer, reste en solution et que l'acide nitreux naissant, au lieu de réagir sur l'éther

(1) Bouveault et Bongert, *C. R.*, 1901, t. **132**, p. 701; et *Bull. Soc. chim.* (3), 1902, t. **27**, p. 1016 et 1101.

(2) René Locquin, *C. R.*, 1902, t. **135**, p. 105; et extrait *Bull. Soc. chim.* (3), 1902, t. **27**, p. 1210. — Bouveault et Locquin, *Bull. Soc. chim.* (3), 1904, t. **31**, p. 598, et suiv.

β-cétonique, est employé pour la plus grande part à donner du nitrite d'éthyle.

C'est là ce qui explique les mauvais rendements en éthers isonitrosés obtenus par Meyer et Züblin et leurs imitateurs.

La réaction utile n'ayant lieu qu'en liqueur acide, nous avons écarté les autres modes d'opérer.

Dissolution dans l'acide acétique cristallisable. — Pour faciliter la réaction de l'acide nitreux sur l'éther β-cétonique, nous dissolvons ce dernier dans l'acide acétique cristallisable et, dans le mélange refroidi, nous faisons couler goutte à goutte une solution de nitrite de sodium. On obtient ainsi une certaine quantité d'éther isonitrosé, mais la majeure partie de l'éther primitif reste inaltérée.

Dissolution dans l'acide chlorhydrique. — On obtient de meilleurs résultats en dissolvant l'éther β-cétonique dans l'acide chlorhydrique fumant additionné d'acide acétique ou mieux dans de l'acide acétique glacial saturé de gaz chlorhydrique. La solution refroidie est additionnée goutte à goutte de nitrite de sodium. On abandonne ensuite le mélange à lui-même pendant plusieurs heures, puis on le verse dans l'eau et l'on agite la liqueur aqueuse à plusieurs reprises avec de l'éther. La solution éthérée est ensuite lavée au carbonate de sodium, puis à l'eau et enfin distillée au bain-marie. Le résidu est ensuite fractionné dans le vide.

On obtient une assez faible quantité du corps cherché, une quantité notable de l'éther inaltéré et une assez grande quantité d'un produit bouillant plus bas que l'un et l'autre que nous avons reconnu être un éther α-cétonique qui prend naissance dans l'action de l'acide chlorhydrique et de l'acide nitreux en excès sur l'éther isonitrosé naissant.

$$R\text{-}C(NOH)\text{-}CO^2C^2H^5 + 3NO^2H = R\text{-}CO\text{-}CO^2C^2H^5 + 4NO + 2H^2O.$$

Ce mode opératoire ne peut même pas être considéré comme donnant un bon moyen de préparation des éthers α-cétoniques, parce qu'une nitrosation plus avancée les transforme eux-mêmes partiellement en des produits colorés en jaune verdâtre que la distillation fractionnée ne permet pas de séparer.

Dissolution dans l'acide sulfurique concentré. — Les inconvénients que nous venons de signaler sont fortement atténués si l'on dissout l'éther β-cétonique dans l'acide sulfurique concentré et si l'on ajoute au mélange refroidi une solution saturée de nitrite de

sodium. On obtient ainsi, avec un rendement satisfaisant, l'éther oximide $R\text{-}C(NOH)\text{-}CO^2C^2H^5$.

La solution aqueuse tombant dans l'acide sulfurique concentrée provoque des échauffements locaux considérables qui nuisent au rendement; elle a aussi l'inconvénient de provoquer la séparation d'une partie de l'éther β-cétonique avant la fin de la réaction.

Tous ces inconvénients disparaissent si l'on remplace la solution de nitrite de sodium par une solution de cristaux des chambres de plomb dans l'acide sulfurique concentré. La réaction est alors exprimée par l'équation :

$$\begin{array}{l} R\text{-}CO\text{-}\underset{\displaystyle R'}{\underset{|}{CH}}\text{-}CO^2C^2H^5 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad + SO^2\left\langle\begin{array}{l} OH \\ ONO \end{array}\right. \end{array}$$

$$= R\text{-}CO^2H + \begin{array}{l} R'\text{-}\underset{\displaystyle NOH}{\underset{\|}{C}}\text{-}CO^2C^2H^5 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad + SO^4H^2\text{-}H^2O. \end{array}$$

En versant le produit dans l'eau on obtient, outre de l'acide sulfurique, un mélange facile à séparer de l'acide $R\text{-}CO^2H$ et de l'éther oximidé $\begin{array}{l} R\text{-}\underset{\displaystyle NOH}{\underset{\|}{C}}\text{-}CO^2C^2H^5 \end{array}$. Cette réaction, qui constitue un excellent mode de préparation de ces derniers, sera exposée en détail dans le mémoire suivant.

N° 201. — Action des dérivés de l'acide nitreux sur les éthers β-cétoniques α-substitués. Préparation des éthers et des acides α-oximidés (II); par MM. L. BOUVEAULT et René LOCQUIN.

Dans le mémoire précédent nous avons dit qu'on prépare aisément les éthers et les acides α-oximidés en dissolvant les éthers β-cétoniques dans l'acide sulfurique concentré ou dans les acides formique ou acétique secs et en ajoutant à la masse des cristaux des chambres de plomb.

Nous avons représenté la réaction par le schéma :

$$\begin{array}{l} R\text{-}CO\text{-}\underset{\displaystyle R'}{\underset{|}{CH}}\text{-}CO^2C^2H^5 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad + SO^2\left\langle\begin{array}{l} OH \\ ONO \end{array}\right. \end{array}$$

$$= R\text{-}CO^2H + \begin{array}{l} R'\text{-}\underset{\displaystyle NOH}{\underset{\|}{C}}\text{-}CO^2C^2H^5 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad + SO^4H^2\text{-}H^2O. \end{array}$$

Cette équation montre qu'il est particulièrement avantageux de nitroser les éthers *acétylacétiques* α-substitués

$$CH^3\text{-}CO\text{-}CH(R')\text{-}CO^2C^2H^5,$$

plutôt que les éthers *acylacétiques* α-substitués

$$R\text{-}CO\text{-}CH(R')\text{-}CO^2C^2H^5.$$

En effet, puisque le radical acide est séparé de la molécule, il n'est nullement nécessaire de partir de ces derniers où le groupement R-CO- a été péniblement introduit alors que les éthers *acétylacétiques*, qui donnent le même résultat, sont relativement peu coûteux et faciles à préparer.

A. *Action du sulfate acide de nitrosyle en liqueur sulfurique.* — Pour obtenir les meilleurs résultats, il importe d'observer certaines conditions expérimentales que voici :

La façon d'effectuer la dissolution de l'éther β-cétonique dans l'acide sulfurique *a une importance capitale* au point de vue des produits recueillis.

Si l'on fait cette dissolution en restant *au-dessous de 0° C.*, on ne trouve ultérieurement que de l'oxime *d'éther*; si, au contraire, TOUTES LES AUTRES CONDITIONS EXPÉRIMENTALES RESTANT LES MÊMES, on *laisse le liquide s'échauffer lorsqu'on effectue cette dissolution, la proportion* D'OXIME D'ÉTHER *recueillie diminue et l'on trouve, en revanche, une quantité plus ou moins considérable* D'OXIME DE L'ACIDE *correspondant.*

Cette quantité d'oximido-acide obtenue est d'ailleurs d'autant plus grande que la température s'est élevée davantage. Elle peut même être plus importante que la quantité d'oximido-éther si la température atteint 60 ou 80°. Toutefois, quel que soit le résultat final, le rendement en oximido-acide est toujours en quelque sorte le complément du rendement en oximido-éther par rapport au rendement total en oximes pyruviques qui est toujours sensiblement quantitatif. Autrement dit, si, par exemple, la proportion d'oximido-éther recueillie représente les trois quarts de la molécule on retrouve à peu près complètement l'autre quart à l'état d'oximido-acide.

Ce résultat est dû à ce fait, dont nous tirerons grand parti dans la suite, que les éthers β-cétoniques sont très aisément saponifiés *normalement* par l'acide sulfurique concentré et chaud, de sorte que, si au moment de la dissolution dans l'acide sulfurique on a laissé la température s'élever, la nitrosation porte en réalité non

plus sur un éther β-cétonique seulement, mais sur un mélange de ce dernier et de l'acide correspondant.

Nous atteignons le rendement maximum en oximido-éther de la façon suivante :

On dissout, d'une part, à froid, la quantité voulue de cristaux des chambres de plomb dans une fois et demie ou deux fois leur poids d'acide sulfurique concentré. Pour une molécule d'éther β-cétonique; il faut une molécule de bisulfate de nitrosyle; mais comme un léger excès de ce dernier n'est pas nuisible on peut en employer un dixième en plus.

D'autre part on dissout peu à peu, en refroidissant énergiquement à l'aide d'un mélange refrigérant et *en évitant avec soin que la température ne dépasse 0°*, l'éther acétylacétique substitué dans également deux fois son poids d'acide sulfurique. Ensuite, en restant toujours *aux environs de 0°*, on fait tomber par petites portions la solution sulfurique des cristaux des chambres de plomb dans la solution sulfurique d'éther. La température s'élève de quelques degrés après chaque addition. Il faut environ 1 heure pour traiter une molécule-gramme. Lorsque l'addition du mélange nitrosant est terminée, on verse immédiatement la solution sur une assez grande quantité de glace pilée. A ce moment, si l'on est parti d'éthers acétylacétiques substitués par des radicaux alcooliques possédant moins de 6 atomes de carbone, on voit généralement l'oxime pyruvique cristalliser aussitôt. On l'extrait à l'éther; on lave la solution éthérée au carbonate de soude à 20 0/0, puis une ou deux fois à l'eau pure et, enfin, ce qui est très favorable à la distillation, à l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique. Il n'y a plus alors qu'à chasser l'éther et à distiller le résidu dans le vide. On constate au début une légère décomposition qui cesse bientôt, tandis qu'on recueille une fraction plus ou moins abondante d'un mélange de cétone provenant de la saponification de l'éther β-cétonique employé et d'éther pyruvique correspondant à l'oxime. Comme dans le cas précédent, le résidu est négligeable.

La solution aqueuse carbonatée renferme l'acide oxime qui a pu prendre naissance. On précipite ce dernier en acidifiant la solution alcaline. L'acide oxime apparaît généralement sous forme d'une volumineuse masse solide.

Lorsque les opérations sont bien conduites, la quantité d'oximido-acide doit être presque nulle. Le rendement en oximido-éther varie alors entre 85 et 92 0 0 par rapport à la théorie. Aussi, ce procédé constitue-t-il presque un véritable mode de fabrication industrielle tant par le bon marché des réactifs employés que par

le peu de difficultés expérimentales qu'il présente et c'est toujours à lui que nous avons eu recours lorsque nous avons dû traiter des quantités relativement considérables de matière première.

B. *Action de* $SO^4H(NO)$ *en liqueur formique ou acétique.* — Comme dans certaines circonstances, il se peut que la présence d'un grand excès d'acide sulfurique soit nuisible, on peut remplacer ce dernier dissolvant par les acides acétique ou formique exempts d'eau et opérer comme il suit :

On dissout l'éther β-cétonique dans environ deux fois son poids d'acide acétique glacial ou d'acide formique à 95 0/0. On refroidit la solution de manière à se trouver aux environs du point de congélation du dissolvant, puis on ajoute, par portions de 2 ou 3 gr. et au fur et à mesure qu'ils se dissolvent, la quantité théorique (1 mol.) de cristaux des chambres de plomb à l'état solide. La réaction est très lente; on agite fréquemment pour la faciliter.

Quand l'addition de bisulfate de nitrosyle est terminée, on verse dans l'eau glacée et l'on achève le traitement comme s'il s'agissait d'une opération au sein de l'acide sulfurique.

Cette manière de faire donne, avec des rendements comparables aux précédents, des produits également très propres. Elle présente un inconvénient en ce sens que l'extraction à l'éther est plus délicate par suite de la présence des acides organiques dont on ne peut se débarrasser qu'en agitant à plusieurs reprises la solution éthérée avec du carbonate de soude ou mieux avec du carbonate de potasse à 30 0/0. Mais c'est là un léger inconvénient comparativement à celui qu'offre parfois la présence de grandes quantités d'acide sulfurique.

C. *Action du chlorure de nitrosyle.* — Nous avons cherché à remplacer le bisulfate de nitrosyle par le chlorure. Les résultats que nous avons obtenus sont très variables et très complexes suivant le mode opératoire employé; nous en parlerons dans le mémoire suivant lorsque nous nous occuperons du mécanisme des réactions en jeu.

D. *Action des éthers nitreux au sein de l'alcoolate de sodium.* — Nous avons songé à appliquer ce procédé de nitrosation qui, dans des cas tout différents sans doute, avait cependant déjà donné de bons résultats à M. Wallach (1).

Lorsqu'on ajoute du nitrite d'amyle dans une solution d'un

(1) Wallach, *Lieb. Ann. Ch.*, 1888, t. **245**, p. 252; 1889, t. **252**, p. 109; et *Bull. Soc. chim.* (3), 1889, t. **1**, p. 761; 1890, t. **3**, p. 630.

éther β-cétonique α-monosubstitué $R\text{-}CO\text{-}CH{<}^{R'}_{CO^2R''}$ et d'éthylate de sodium, et qu'on traite ensuite par l'eau ou par l'acide chlorhydrique étendu, on constate qu'au point de vue de la nitrosation proprement dite on provoque bien, ainsi qu'on l'attendait, le départ du groupement $CH^3\text{-}CO\text{-}$ qu'on remplace par le groupement -NOH- suivant l'équation :

$$\begin{matrix} CH^3\text{-}CO\text{-}CH\text{-}CO^2C^2H^5 \\ \quad | \\ \quad R \end{matrix} + NO^2C^5H^{11}_{(iso)} = CH^3\text{-}CO^2C^5H^{11}_{(iso)} + \begin{matrix} \quad NOH \\ R\text{-}C\text{-}CO^2C^2H^5 \\ \quad \| \end{matrix}$$

Mais l'éther α-oximidé qui résulte de ce traitement ne bout pas à point fixe ; il possède l'odeur caractéristique des composés amyliques et, si on le saponifie, on met en liberté de l'alcool amylique. En réalité, on obtient ainsi, par substitution des radicaux alcooliques entre eux, lorsqu'on part de l'isoamylacétylacétate d'éthyle par exemple, un mélange d'oximes d'isobutylpyruvate d'*éthyle* et d'isobutylpyruvate d'*amyle*.

$$(CH^3)^2\text{=}CH\text{-}(CH^2)^2\text{-}C(NOH)\text{-}CO^2\text{-}(C^2H^5) \quad \text{ou} \quad (C^5H^{11}),$$

Cette substitution est évitée lorsqu'on remplace le nitrite d'amyle par un courant de *nitrite d'éthyle* sec, ou si l'on a affaire à un éther méthylique, par un courant de *nitrite de méthyle* (1), et voici comment nous avons obtenu les meilleurs résultats :

On prépare la quantité voulue de méthylate ou d'éthylate de sodium — suivant qu'on a affaire à un éther β-cétonique, méthylique ou éthylique — en dissolvant le métal dans environ douze fois son poids d'alcool absolu. Il faut 23 gr. de sodium pour une molécule-gramme d'éther employé.

On verse alors, avec précaution et en agitant, l'alcoolate de sodium dans l'éther cétonique à traiter; puis, on fait arriver lentement, dans la solution refroidie aux environs de 0°, un courant de nitrite de méthyle (1) ou d'éthyle (1) suivant le genre d'éther en jeu.

(1) Nous avons suivi pour la préparation de ces éthers nitreux le mode opératoire décrit par O. Wallach (*Lieb. Ann. Ch.*, 1889, t. **253**, p. 251, note; extrait *Bull. Soc. chim.* (3), 1890, t. **3**, p. 757] et qui consiste à décomposer lentement à froid, par l'acide sulfurique dilué, une solution hydro-alcoolique étendue de nitrite de soude. Le nitrite de méthyle bout à — 12°. On le prépare au moment de l'emploi. Le nitrite d'éthyle bouillant à + 17° peut être utilisé directement ou conservé dans des bouteilles ordinaires en verre fort qu'on place dans un endroit frais. Au moment de l'emploi, il suffit de munir la bouteille d'un tube abducteur et de laisser le tout revenir à la température ordinaire. La vitesse de dégagement se règle d'elle-même.

La réaction, énergique au début, se calme peu à peu; la température, après s'être élevée notablement, devient stationnaire. A ce moment, l'action du nitrite est terminée. On chasse alors, par distillation dans le vide, la plus grande partie de l'alcool; on reprend le résidu par l'acide chlorhydrique à 10 0/0 et on épuise le tout plusieurs fois à l'éther. Les solutions éthérées, seules, renferment le produit intéressant. On les lave s'il y a lieu jusqu'à réaction alcaline avec une solution de cabonate de soude à 20 0/0, puis, à deux ou trois reprises, avec de petites quantités d'eau pure afin d'éliminer les sels, et enfin — ce qui est très favorable à la distillation — avec un peu d'eau aiguisée d'acide acétique ou chlorhydrique. On chasse l'éther et l'on rectifie le résidu dans le vide.

Les premières gouttes recueillies contiennent, accompagné de produits variés, l'éther β-cétonique, qui n'a pas réagi. L'oxime de l'éther pyruvique cherchée passe ensuite, sans laisser de résidu important. Le rendement est en moyenne de 80 0/0 par rapport à la théorie, *quelle que soit la condensation moléculaire considérée*. Nous nous sommes assurés par exemple qu'on pouvait obtenir ainsi tous les homologues des éthers α-oximidés et nous avons également vérifié que le *méthylacétylacétate de méthyle*, le *méthylbutyrylacétate* de méthyle et le *méthylbenzoylacétate* de méthyle (1) qui possèdent respectivement les formules :

$$CH^3\text{-}CO\text{-}CH(CH^3)\text{-}CO^2CH^3; \qquad C^3H^7\text{-}CO\text{-}CH(CH^3)\text{-}CO^2CH^3$$

et $$C^6H^5\text{-}CO\text{-}CH(CH^3)\text{-}CO^2CH^3,$$

traités par un courant de nitrite de méthyle au sein du méthylate de sodium, donnent, avec la même facilité, par scission du radical acylé, l'α-isonitrosopropionate de méthyle ou oxime du pyruvate de méthyle $CH^3\text{-}C(NOH)\text{-}CO^2CH^3$ corps bien connu.

Toutefois, si la méthode est générale, elle n'est pas très avantageuse au point de vue pratique. En effet, il faut d'abord fabriquer les éthers nitreux appropriés, puis de l'alcoolate de sodium, enfin, la nitrosation proprement dite est en elle-même assez longue. Bref, ce procédé prend un temps relativement considérable dès qu'il

(1) Le *méthylbenzoylacetate de méthyle* n'a pas encore été décrit. Nous l'avons préparé par l'action de l'iodure de méthyle sur le benzoylacétate de méthyle dissous dans le méthylate de sodium. Il bout à 152-153° sous 12 mm.; $D_0^4 = 1{,}314$. Trouvé : C, 68.95; H. 6.59 — Calculé pour $C^{11}H^{12}O^3$: C, 68.75; H, 6.25.

s'agit d'obtenir, à titre de matières premières par exemple, des quantités tant soit peu importantes du produit désiré. Aussi, avons-nous presque toujours préféré à cette manière de faire l'emploi des cristaux des chambres de plomb en liqueur acide et c'est à l'application de cette dernière méthode que nous devons tous les corps que l'un de nous décrira dans un prochain mémoire après démonstration du mécanisme des réactions dont nous avons parlé jusqu'à présent.

N° 202. — Théorie de la tranformation des éthers β-cétoniques-α-substitués en éthers α-oximidés (III); par **MM. L. BOUVEAULT** et **René LOCQUIN.**

Nous avons vu dans le mémoire précédent que la solution d'un éther β-cétonique-α-substitué $R\text{-}CO\text{-}CH(R')\text{-}CO^2C^2H^5$ dans l'acide sulfurique concentré refroidi, additionnée d'une solution également sulfurique de cristaux des chambres de plomb, fournit un mélange qui, versé dans l'eau, est décomposé en acide sulfurique, acide organique $R\text{-}CO^2H$ et éther α-oximidé $\begin{matrix} R'\text{-}C\text{-}CO^2C^2H^5 \\ \| \\ NOH \end{matrix}$. Nous ignorons non seulement le mécanisme de la réaction, mais même quels corps existent dans la solution sulfurique, car l'acide et l'éther oximidé ne peuvent s'y trouver tous les deux : il s'en faut d'une molécule d'eau, l'équation étant la suivante :

$$\begin{matrix} R\text{-}CO\text{-}CH\text{-}CO^2C^2H^5 \\ | \\ R' \end{matrix} + SO^2\begin{matrix} OH \\ ONO \end{matrix}$$

$$R\text{-}CO^2H + \begin{matrix} R'\text{-}C\text{-}CO^2C^2H^5 \\ \| \\ NOH \end{matrix} + SO^4H^2 - H^2O.$$

Action du chlorure de nitrosyle. — Le chlorure de nitrosyle donne aussi naissance, après traitement par l'eau du produit de la réaction, à un éther α-oximidé et à un acide $R\text{-}CO^2H$. — Nous avons pensé que sa volatilité rendrait plus facile l'étude de la réaction où il intervient.

Si, en refroidissant soigneusement, on fait passer un courant de chlorure de nitrosyle dans du méthylacétylacétate de méthyle $\begin{matrix} CH^3\text{-}CO\text{-}CH\text{-}CO^2CH^3 \\ | \\ CH^3 \end{matrix}$, on ne constate *aucun dégagement d'acide*

chlorhydrique, mais on perçoit l'odeur piquante du chlorure d'acétyle, ce qui laisse à penser que la réaction obéit à l'équation :

$$I \quad \begin{matrix} CH^3\text{-}CO\text{-}CH\text{-}CO^2CH^3 \\ | \\ CH^3 \end{matrix} + NOCl = CH^3\text{-}COCl + \begin{matrix} CH^3\text{-}C\text{-}CO^2CH^3 \\ \| \\ NOH \end{matrix}.$$

Le produit versé dans l'eau donne en effet de l'acide acétique, de l'acide chlorhydrique et l'oxime de pyruvate de méthyle.

Si, avant de verser dans l'eau, on chauffe légèrement, il se dégage de l'acide chlorhydrique et après traitement par l'eau du produit chauffé on obtient, outre les deux acides, un produit huileux bouillant vers 125° sous 14 mm. et dont la composition est intermédiaire entre celle de l'oximidopropionate de méthyle, $C^4H^7NO^3$ et celle de son acétate $\begin{matrix} CH^3\text{-}C\text{-}CO^2CH^3 \\ \| \\ N\text{-}O\text{-}CO\text{-}CH^3 \end{matrix} = C^6H^9NO^4$.

Trouvé : C, 43.36; H, 6.09 — calculé pour $C^4H^7NO^3$: C, 41.02; H, 5.98; et pour $C^6H^9NO^4$: C, 45.28; H, 5.66.

L'oximidopropionate de méthyle et son acétate ayant des points d'ébullition trop voisins (122 et 126° sous 14 mm.) on ne peut les séparer l'un de l'autre par distillation et, quoique solides et cristallisés tous les deux, leur mélange reste liquide.

Il semble donc très vraisemblable que la réaction primitive faite dans la glace donne bien naissance à du chlorure d'acétyle, réagissant ensuite sous l'influence de l'élévation de température suivant l'équation :

$$CH^3\text{-}CO\text{-}Cl + \begin{matrix} CH^3\text{-}C\text{-}CO^2CH^3 \\ \| \\ NOH \end{matrix} = HCl + \begin{matrix} CH^3\text{-}C\text{-}CO^2CH^3 \\ \| \\ NO\text{-}CO\text{-}CH^3 \end{matrix}.$$

Tenant à donner de la formation d'un chlorure d'acide une preuve certaine, nous avons traité par le chlorure de nitrosyle un second éther β-cétonique, l'α-méthylbenzoylacétate de méthyle. — Nous avons opéré à 0° et obtenu un liquide verdâtre dégageant nettement l'odeur du chlorure de benzoyle. Ce liquide étendu d'éther anhydre, refroidi à 0°, a été saturé par un courant d'ammoniac sec, puis lavé à l'eau, à l'acide chlorhydrique, au carbonate de sodium, de nouveau à l'eau et enfin rectifié dans le vide.

Aux environs de 120-125° sous 14 mm. passe l'oxime du pyruvate de méthyle produit cristallisé facilement caractérisable.

Le thermomètre monte ensuite sans point d'arrêt bien net jusqu'à 170°. De 170-180° sous 14 mm. passe un liquide se prenant aus-

sitôt en masse et constitué par de la benzamide fondant, après cristallisation dans la benzène à 127-128° (1).

Cette formation de benzamide établit de la façon la plus nette l'existence, dans le produit de la réaction, du chlorure de benzoyle et par suite le bien fondé de l'équation I.

Action du sulfate acide de nitrosyle. — Si le sulfate de nitrosyle réagissait absolument comme le chlorure, l'équation devrait être :

$$\begin{matrix} R\text{-}CO\text{-}CH\text{-}CO^2C^2H^5 \\ | \\ R' \end{matrix} + SO^2\begin{matrix} OH \\ ONO \end{matrix} = R\text{-}CO\text{-}O\text{-}SO^2OH + \begin{matrix} R'\text{-}C\text{-}CO^2C^2H^5 \\ \| \\ NOH \end{matrix}$$

Mais les composés R-CO-O-SO²-OH, sortes de sulfates acides d'acides organiques, n'ont jamais été préparés jusqu'ici et ne semblent pas pouvoir exister. On doit donc obtenir non pas ce produit, mais ceux qu'il fournirait avec l'éther oximidé qui prend naissance en même temps que lui. Or, cette réaction ne peut se faire que suivant l'une des deux équations :

$$R\text{-}CO\text{-}O\text{-}SO^2OH + \begin{matrix} R'\text{-}C\text{-}CO^2C^2H^5 \\ \| \\ NOH \end{matrix} = SO^4H^2 + \begin{matrix} R'\text{-}C\text{-}CO^2C^2H^5 \\ \| \\ NO\text{-}O\text{-}CO\text{-}R \end{matrix}$$

ou

$$R\text{-}CO\text{-}O\text{-}SO^2OH + \begin{matrix} R'\text{-}C\text{-}CO^2C^2H^5 \\ \| \\ NOH \end{matrix} = R\text{-}CO^2H + \begin{matrix} R'\text{-}C\text{-}CO^2C^2H^5 \\ \| \\ N\text{-}O\text{-}SO^2\text{-}OH \end{matrix}.$$

L'action consécutive de l'eau, dont les résultats sont connus, laisse prévoir que c'est la seconde réaction qui se passe en réalité.

En effet, si l'éther $\begin{matrix} R'\text{-}C\text{-}CO^2C^2H^5 \\ \| \\ N\text{-}O\text{-}CO\text{-}R \end{matrix}$ pouvait exister en présence d'acide sulfurique concentré, on le retrouverait après traitement par l'eau, ce qui n'a jamais lieu.

D'autre part, nous avons constaté directement que ces éthers d'oxime sont totalement décomposés par l'acide sulfurique concentré et froid. Après avoir préparé spécialement le benzoate de l'oxime du pyruvate de méthyle $\begin{matrix} CH^3\text{-}C\text{-}COOCH^3 \\ \| \\ N\text{-}O\text{-}CO\text{-}C^6H^5 \end{matrix}$ nous l'avons dissous dans l'acide sulfurique concentré en évitant tout échauffe-

(1) Le point d'ébullition de la benzamide n'est pas indiqué dans la littérature chimique. Nous l'avons déterminé sur un échantillon préparé par le chlorure de benzoyle et l'ammoniac; il est à 182-183° sous 1 mm. sans décomposition sous cette pression.

ment. En versant la solution sur la glace nous avons obtenu de l'acide benzoïque et l'oxime du pyruvate de méthyle. Les deux réactions successives ont été :

$$CH^3\text{-}C(=N\text{-}O\text{-}CO\text{-}C^6H^5)\text{-}COOCH^3 + SO^2(OH)(OH) = C^6H^5\text{-}CO\text{-}OH + CH^3\text{-}C(=N\text{-}O\text{-}SO^2\text{-}OH)\text{-}COOCH^3$$

$$CH^3\text{-}C(=N\text{-}O\text{-}SO^2\text{-}OH)\text{-}COOCH^3 + H^2O = SO^4H^2 + CH^3\text{-}C(=NOH)\text{-}COOCH^3 .$$

Ces diverses expériences ne permettent pas de douter que la réaction des cristaux des chambres de plomb sur les éthers β-cétoniques-α-substitués obéit à l'équation :

$$II \quad R\text{-}CO\text{-}CH(R')\text{-}CO^2C^2H^5 + SO^2(OH)(ONO) = R\text{-}COOH + R'\text{-}C(=N\text{-}O\text{-}SO^2\text{-}OH)\text{-}COOC^2H^5 ,$$

Nous avons pu d'ailleurs avoir une preuve palpable de la formation immédiate de l'acide organique R-COOH en nous adressant au méthylbenzoylacétate de méthyle $C^6H^5\text{-}CO\text{-}CH(CH^3)\text{-}COOCH^3$.

La solution sulfurique de cet éther additionnée de celle des cristaux des chambres de plomb laisse déposer abondamment l'acide benzoïque peu soluble à froid dans l'acide sulfurique concentré.

Action des éthers nitreux. — Nous savons par le mémoire précédent (n° **201**) que lorsqu'on traite un éther β-cétonique (dissous dans l'alcoolate de soude correspondant) par le nitrite de l'alcool également correspondant, une réaction très nette se déclare et nous avons dit qu'elle obéit à l'équation

$$R\text{-}CO\text{-}CH(R')\text{-}CO^2R'' + NOOR'' = R\text{-}COOR'' + R'\text{-}C(NOH)\text{-}CO^2R''.$$

Comme on opère en présence d'alcoolate de sodium on pourrait supposer qu'au lieu de se faire un éther il se fait un sel. Pour démontrer que dans la solution alcoolique, l'acide éliminé se trouve bien à l'état d'éther, il n'est pas avantageux de s'adresser à un éther acétylacétique, car l'acétate de méthyle ou d'éthyle qu'il s'agirait de mettre en évidence échappe trop aisément à l'identification à cause de sa grande facilité de saponification et de sa solubilité dans l'eau. Il ne serait pas non plus avantageux de chercher à faire la preuve en question en partant d'un éther acylacétique substitué tel que le méthylbutyrylacétate de méthyle, car la séparation et la caractérisation du butyrate de méthyle qui doit se

former est encore assez délicate. La démonstration devient au contraire très aisée si l'on part d'un éther benzoylacétique substitué, dans l'espèce du méthylbenzoylacétate de méthyle.

En effet, dissolvons cet éther dans de l'alcool méthylique absolu contenant en solution une molécule de méthylate de sodium; faisons passer dans le mélange refroidi aux environs de 0° un excès de nitrite de méthyle, puis la réaction terminée ajoutons par petites portions et en refroidissant, non pas de l'eau ou de l'acide chlorhydrique étendu qui pourraient produire une saponification partielle, mais de l'acide acétique cristallisable jusqu'à réaction acide. Chassons ensuite la majeure partie de l'alcool méthylique par distillation sous pression réduite et traitons par l'eau : il se séparera un liquide huileux plus lourd que l'eau que l'on extrait à l'éther. Après avoir lavé la solution éthérée au carbonate de sodium, puis à l'eau chassons l'éther au bain-marie et distillons-le résidu dans le vide. Nous verrons se séparer avec la plus grande netteté deux portions : l'une, inférieure, formée de benzoate de méthyle (très facile à caractériser par ses constantes physiques et sa tranformation en acide benzoïque); l'autre, supérieure, qui cristallise aussitôt, est formée d'α-oximidopropionate de méthyle.

Conditions qui déterminent le sens de la réaction. — Nous connaissons maintenant en détail les réactions qui permettent de transformer d'une manière quasi intégrale les éthers β-cétoniques-α-monosubstitués en éthers α-isonitrosés. On est étonné de voir le nitrite de méthyle en présence de méthylate de sodium provoquer la même section de la molécule β-cétonique que le chlorure ou le sulfate de nitrosyle. Si, au contraire, on traite un acide β-cétonique-α-monosubstitué ou un de ses sels par l'acide nitreux, on obtient, comme l'a montré M. Cérésole, une monoxime d'α-dicétone.

On serait tenté de synthétiser toutes ces expériences par la règle suivante : Quand l'acide nitreux ou un de ses dérivés (éthers, sulfate, chlorure) réagit sur un éther β-cétonique-α-monosubstitué, il se fait toujours un éther isonitrosé; quand les mêmes corps réagissent sur un acide β-cétonique, on obtient toujours une monoxime d'α-dicétone.

La deuxième partie de cette règle semble pouvoir être mise en défaut. En effet, une solution d'un acide β-cétonique-α-monosubstitué dans l'acide sulfurique concentré (nous indiquerons dans un prochain mémoire comment une semblable solution peut être obtenue), additionnée de sulfate de nitrosyle également dissous dans l'acide sulfurique concentré fournit non pas une monoxime d'α-dicétone, mais un acide α-oximidé.

En réalité la dérogation à la règle n'est qu'apparente, car la dissolution sulfurique ne renferme plus d'acide β-cétonique. Cet acide s'est combiné avec l'acide sulfurique pour donner un acide complexe beaucoup plus stable que l'acide β-cétonique lui-même : c'est ce nouvel acide qui réagit sur le sulfate de nitrosyle en donnant un acide oximidé. Une preuve qu'il y a là combinaison et non pas simplement dissolution, c'est que la solution sulfurique peut être chauffée à 80° sans perdre sensiblement d'acide carbonique. A cette même température, une solution benzénique du même acide se décomposerait rapidement en anhydride carbonique et monocétone.

Il nous semble très vraisemblable que l'acide complexe, qui ne doit plus contenir le groupement β-cétonique, a pour constitution

$$\begin{array}{l} \quad\quad R' \\ \quad\quad | \\ R\text{-}C{=}C\text{-}COOH. \\ \quad\quad | \\ \quad\quad O\text{-}SO^2\text{-}OH \end{array}$$

Ce serait l'éther sulfurique acide de l'énol isomère de l'acide β-cétonique $\begin{array}{l} R\text{-}C = C\text{-}COOH \\ \quad\quad | \quad\quad | \\ \quad\quad OH \quad R' \end{array}$.

Dans les conditions où la transformation des éthers β-cétoniques et des éthers oximidés se fait de la manière la plus nette, c'est-à-dire par le sulfate de nitrosyle ou par le nitrite de méthyle, les éthers β-cétoniques se trouvent entièrement à l'état de combinaisons énoliques. En effet, l'acide sulfurique se combine avec les éthers comme avec les acides libres; là aussi il se fait un sulfate acide d'énol. D'autre part, en présence d'alcoolates de sodium, il se fait, comme chacun sait, le sel $\begin{array}{l} R\text{-}C = C\text{-}CO^2C^2H^5 \\ \quad\quad | \quad\quad | \\ \quad\quad ONa \quad R' \end{array}$.

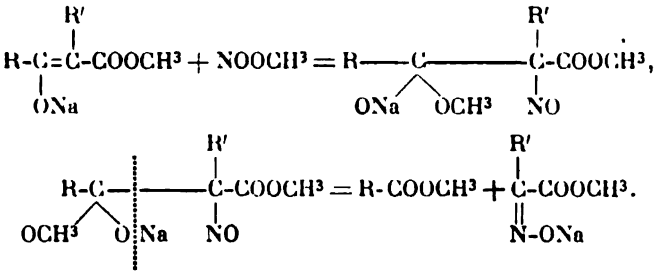
La règle doit donc être modifiée de la façon suivante, que nous n'avons jamais trouvée en défaut :

Quand un éther ou un acide β-cétonique-α-monosubstitué se trouve sous forme de combinaison énolique, l'acide nitreux et ses dérivés (éthers, sulfate, chlorure) le transforment en un éther ou un acide α-oximidé.

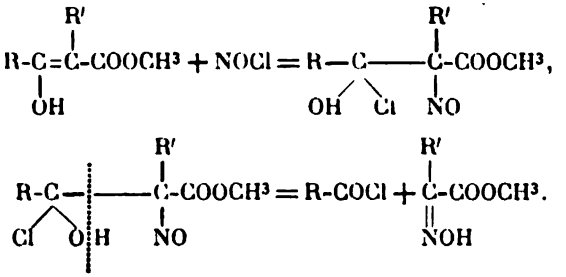
On pourrait même ajouter que le rendement de la transformation croît avec la proportion de substance énolisée : celle qui ne l'est pas reste inaltérée. En solution sulfurique où l'énolisation est totale, le rendement est presque intégral; en solution chlorhydrique ou acétochlorhydrique où l'énolisation n'est que faible, la transformation est très incomplète.

Schémas des diverses réactions. — Les réactions qui fournissent des composés α-oximidés ne se faisant que sur des produits énolisés, doivent être au premier abord des réactions d'addition suivies d'un dédoublement.

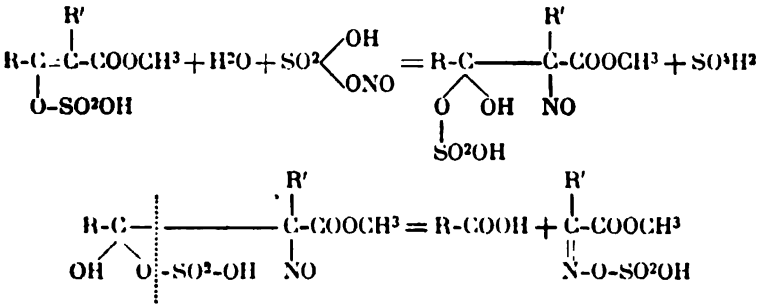
La réaction du nitrite de méthyle s'explique aisément par les deux schémas :



De même la réaction de chlorure de nitrosyle doit se faire en deux fois :



Quant à la réaction des cristaux des chambres de plomb, elle porte sur la combinaison d'éther et d'acide sulfurique, c'est-à-dire sur le mélange du sulfate acide d'énol et d'une molécule d'eau. On l'écrira donc de la manière suivante :



(Laboratoire de ch. org. de la Faculté des sciences de Paris.)

N° 203. — Sur les éthers et les acides α-oximidés ou oximes des éthers et des acides homo-pyruviques (IV); par M. René LOCQUIN.

Historique. — La préparation en grand et d'une façon tout à fait générale des oximes homopyruviques $R\text{-}CH^2\text{-}C(NOH)\text{-}CO^2R'$ n'est pas sans offrir un certain intérêt, tant au point de vue pratique qu'au point de vue théorique. Aussi a-t-on cherché à les obtenir par plusieurs procédés.

Le premier, classique, consiste à traiter les composés homo-pyruviques par l'hydroxylamine (Meyer et Janny) (1). On a :

$$R\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}CO^2R' + NH^2OH = R\text{-}CH^2\text{-}C(NOH)\text{-}CO^2R' + H^2O.$$

Mais, ce procédé, d'ailleurs onéreux, parce qu'il exige l'emploi de l'hydroxylamine, ne fait que reculer la difficulté puisqu'à l'heure actuelle on ne possède aucun moyen général de préparation des dérivés homo-pyruviques eux-mêmes, si ce n'est, comme nous le montrerons plus tard, en partant des oximes correspondantes.

La deuxième méthode, due à Hantsch et Wild (2) consiste à partir des acides ou des éthers α-halogénés et à les traiter par l'hydroxylamine. L'équation s'écrit :

$$R\text{-}CH(X)\text{-}CO^2R' + 2\,NH^2OH = R\text{-}C(NOH)\text{-}CO^2R' + NH^4X + H^2O.$$

Cette méthode, également coûteuse, n'est pas précise en ce sens que l'obtention des acides ou des éthers α-halogénés n'est pas une opération sur laquelle aucune contestation ne peut s'élever. Elle devient d'ailleurs inabordable lorsque les acides ou les éthers servant de matière première sont eux-mêmes très difficiles à préparer comme le sont les acides valérianique normal, isocaproïque, etc. Enfin, n'ayant été appliquée que jusqu'au terme en C^4, on ne sait pas quels résultats fourniraient les termes de poids moléculaire plus élevé.

Une autre façon d'opérer, plus économique, consiste à remplacer, comme l'a fait M. Lepercq (3), l'hydroxylamine par l'azotite de soude en solution alcoolique.

(1) Meyer et Janny, *D. ch. G.*, 1882, t. **15**, p. 1527; et *Bull. Soc. chim.*, 1882, t. **38**, p. 393.

(2) Hantsch et Wild, *Lieb. Ann. Ch.*, 1895, t. **289**, p. 297; et *Bull. Soc. chim.* (3), 1896, t. **16**, p. 751.

(3) Lepercq, *Bull. Soc. chim.* (3), 1893, t. **9**, p. 680; 1894, t. **11**, p. 295 et suiv.

D'après l'auteur, il se formerait d'abord un dérivé nitré que l'excès de nitrite réduirait ensuite. Mais, en sus des inconvénients inhérents aux matières premières, inconvénients qui sont les mêmes que dans le cas précédent, ce procédé présente en outre le désavantage de fournir d'autres produits plus complexes qui diminuent considérablement les rendements et rendent la purification difficile. C'est à cela sans doute qu'il faut attribuer l'inexactitude frappante des constantes physiques indiquées par cet auteur.

Le quatrième et dernier moyen connu est celui de Miller et Plöchl (1), qui traitent par la potasse les amides du type R-C(NOH)-CO-NH^2 correspondant aux acides α-isonitrosés.

Mais pour avoir ces amides, il faut d'abord préparer l'aldoxime R-CH=NOH, ce qui n'est pas toujours facile, puis on fixe CN et on oxyde enfin, par l'acide sulfurique, le nitrile hydroxylaminé $\begin{matrix}R\text{-}CH\text{-}CN\\ |\\ H\text{-}N\text{-}OH\end{matrix}$ ainsi obtenu. Cette méthode, on le voit, est particulièrement longue et pénible.

De sorte, qu'en résumé, des différents procédés connus, seule, étant donné le prix de revient relativement peu élevé des produits mis en jeu, la nitrosation des éthers acétylacétiques monosubstitués permet de préparer les oximes des composés homo-pyruviques dans de bonnes conditions et en quantité relativement importante.

M. Bouveault et moi avons précédemment exposé (mémoire n° **201**) par quels procédés on peut atteindre des rendements aussi satisfaisants que possible. Voici maintenant la description très succincte des produits que nous avons obtenus et sur lesquels on trouvera de plus amples détails dans ma thèse de doctorat ès sciences (2).

Propriétés générales des éthers et des acides α-oximidés. — Les oximes d'éthers homopyruviques sont généralement incolores ou peu colorés. Leur point d'ébullition est de 30 à 40° plus élevé que celui de l'éther β-cétonique dont elles dérivent. Les premiers termes cristallisent mais fondent relativement bas; ils sont assez solubles dans l'eau, d'où l'éther les extrait facilement. Les termes supérieurs sont très solubles dans tous les liquides organiques et insolubles dans l'eau.

1 Miller et Plöchl, *D. ch. G.*, 1893, t. **26**, p. 1546-1559; et *Bull. Soc. chim.* (3), 1893, t. **10**, p. 922.

(2) René Locquin, *Thèse de doctorat ès sciences*, Paris, juin 1904.

Alors que les termes élevés sont saponifiés à froid, les termes inférieurs sont beaucoup plus résistants. Dans tous les cas, il est préférable d'employer la potasse aqueuse plutôt que la potasse alcoolique.

Les *acides correspondants* sont cristallisés. Les premiers termes se dissolvent dans les liquides organiques, mais sont en général peu solubles dans le pétrole; le benzène bouillant, ou mieux un mélange de benzène et de pétrole 60-80 bouillant d'où ils se déposent par refroidissement, les purifie très bien. Ils ne sont pas volatils et fondent en se décomposant partiellement. Maintenus pendant un certain temps au-dessus de 100°, ils donnent le nitrile correspondant, suivant l'équation bien connue :

$$R\text{-}CH^2\text{-}C(NOH)\text{-}CO^2H = R\text{-}CH^2\text{-}CN + CO^2 + H^2O.$$

Produits préparés. — Tous les corps dont il est question ci-dessous ont été obtenus par l'action des cristaux des chambres de plomb (voir mémoire n° 188) sur divers éthers α-alcoylacétylacétiques auxquels nous rapporterons les expériences faites.

1° *Nitrosation du méthylacétylacétate de méthyle.*

α-oximido-propionate de méthyle (oxime du pyruvate de méthyle) $CH^3\text{-}C(NOH)\text{-}CO^2CH^3$. — Par suite de sa grande solubilité cet éther ne s'obtient qu'avec un rendement qui ne dépasse pas 65 0/0 de la théorie; il bout jusqu'à la dernière goutte à 122-123° sous 14 mm. et fond à 68-69°, point également indiqué par M. Lepercq (*loc. cit.*).

Chauffé tel quel, au réfrigérent à reflux pendant une heure ou deux, avec du chlorure d'acétyle, il donne l'*acétate d'oxime* correspondant $CH^3\text{-}CO^2\text{-}N{=}C(CH^3)\text{-}CO^2CH^3$ qui bout sans décomposition à 126° sous 14 mm. et qui, par évaporation du pétrole léger, fond à 42°. Trouvé : C, 45.10; H, 6.00; N, 8.71 — calculé pour $C^6H^9O^4N$: C, 45.28; H, 5.66; N, 8.80.

Le *butyrate de l'oxime du pyruvate de méthyle*

$$C^3H^7\text{-}CO\text{-}O\text{-}N{=}C(CH^3)\text{-}CO^2CH^3,$$

s'obtient comme l'acétate mais en remplaçant le chlorure d'acétyle par le chlorure de butyryle. C'est un liquide très stable qui distille à 153-155° sous 16 mm. mais qu'il est difficile de purifier. Trouvé C, 52.38; H, 7.23 — calculé pour $C^8H^{13}O^4N$: C, 51.34; H, 6.95.

Le *benzoate du même oximido-ether*

$$C^6H^5\text{-}CO\text{-}O\text{-}N{=}C(CH^3)\text{-}CO^2CH^3,$$

se forme quantitativement par la méthode Schotten-Baumann ; il fond nettement à 102° (103° corr.) sur le bain de mercure et on peut le distiller dans le vide lorsqu'il est pur; il bout alors vers 190° sous 12 mm. en ne se décomposant que partiellement. Trouvé : C, 59.75; H, 5.03; N. 6.54 — calculé pour $C^{11}H^{11}O^4N$: C, 59.73; H, 4.97; N, 6.33.

Si l'on dissout ce benzoate dans l'acide sulfurique même refroidi et maintenu à 0° et qu'on verse ensuite dans l'eau glacée, on constate que le produit est complètement dissocié en acide benzoïque et α-oximido-éther pur.

2° *Nitrosation de l'éthylacétylacétate d'éthyle*

α-oximido-butyrate d'éthyle $C^2H^5\text{-}C(NOH)\text{-}CO^2C^2H^5$. — Cet éther isonitrosé s'obtient avec un rendement de 90 0/0 de la théorie. Il bout sans décomposition de 125 à 130° sous 10 mm. et, après cristallisation par évaporation d'un mélange d'éther et d'éther de pétrole, il se dépose en aiguilles fondant à 58°. M. Leperc (*loc. cit.*) indique 51°. Trouvé : C, 49.73; H, 7.79; N, 9.42 — calculé pour $C^6H^{11}O^3N$: C, 49.65; H, 7.60; N, 9.66.

Acide α-oximido-butyrique ($C^4H^7O^3N$). — Wleugel (1) a déjà fait mention de cet acide et le cite comme fondant à 151°. Hantsch et Wild (2) le décrivent comme fondant à 151° avec décomposition. Enfin, M. Lepercq (3) prétend également l'avoir obtenu, mais ne l'a isolé et analysé qu'à l'état de sel d'argent.

On l'obtient très facilement en chauffant 2 heures environ au bain-marie l'éther précédent avec de la potasse aqueuse à 40 0/0. Il ne se précipite pas par acidification, mais on peut l'extraire à l'éther; il constitue des aiguilles incolores fondant à 166 (169-170° corr.) sur le mercure en se décomposant. Trouvé : C, 40.81; H, 6.30 — calculé pour $C^4H^7O^3N$: C, 41.02; H, 5.98.

3° *Nitrosation de l'isopropylacétylacétate d'éthyle.*

α-oximido-isovalérate d'éthyle $(CH^3)^2{=}CH\text{-}C(NOH)\text{-}CO^2C^2H^5$. — 60 gr. d'isopropylacétylacétate d'éthyle fournissent 50 gr. d'oximido-éther, soit un rendement de 93 0,0 de la théorie.

1) Wleugel, *loc. cit.*
2) Hantsch et Wild, *loc. cit.*
3) Lepercq, *Bull. Soc. chim.* (3), 1894, t. 11, p. 883.

L'α-oximidovalérate d'éthyle bout sans décomposition à 129 sous 13 mm. et fond à 56°. Trouvé : C, 52.89; H, 8.33; N, 8.99 — calculé pour $C^7H^{13}O^3N$: C, 52.83; H, 8.17; N, 8.80.

M. Wahl (1) a obtenu la même oxime fondant à 57° ? en traitant par l'hydroxylamine le diméthylpyruvate d'éthyle lui-même résultant de l'action de l'acide chlorhydrique sur l'aminodiméthylacrylate d'éthyle.

Acide α-oximido-isovalérique ($C^5H^9O^3N$). — M. Wahl a déjà décrit ce corps qu'il a obtenu de la même manière que l'éther précédent et le donne comme fondant *avant toute recristallisation* à 163-165° sur le bain de mercure.

Nous avons préparé cet acide isonitrosé comme ses homologues inférieurs. Chauffé lentement, il se décompose et se volatilise partiellement dès 150°, mais lorsqu'on le projette brusquement sur le mercure, il fond en se décomposant à 167-168° (171-172° corr.).

Trouvé : C, 45.79; H, 7.06 — calculé pour $C^5H^9O^3N$: C, 45.80; H, 6.87.

4° *Nitrosation du propyl-acétylacétate d'éthyle.*

α-oximido-valérate d'éthyle C^3H^7-C(NOH)-$CO^2C^2H^5$. — Ce nouvel éther s'obtient avec un rendement de 83 0/0 de la théorie. Il bout sans décomposition à 144-145° sous 16 mm. et fond à 48°. Trouvé : C, 52.72; H, 8.21; N, 8.86 — calculé pour $C^7H^{13}O^3N$: C, 52.83; H, 8.17; N, 8.80.

5° *Nitrosation du propylacétylacétate d'isobutyle.*

Le produit qui nous a servi de matière première a été préparé en chauffant avec un excès d'alcool isobutylique le propylacétylacétate d'éthyle.

Le *propylacétylacétate d'isobutyle*

$$CH^3\text{-}CO\text{-}CH(C^3H^7)\text{-}CO^2(C^4H^9_{iso}),$$

bout sans décomposition à 115-116° sous 13 mm. $D_0^4 = 0{,}95$. Trouvé : C, 66.03; H, 10.18 — calculé pour $C^{11}H^{20}O^3$: C, 66.00; H, 10.00.

L'éther isonitrosé correspondant ou *α-oximidovalérate d'isobutyle* C^3H^7-C(NOH)-$CO^2(C^4H^9_{iso})$ s'obtient avec un rendement de

(1) Wahl, *Thèse de doctorat*. Nancy, p. 49. — Bouveault et Wahl, *Bull. Soc. chim* (3), 1901, t. **25**, p. 914 et 1033.

75 0/0 seulement; il bout à 152° sous 15 mm. et fond à + 16°. Trouvé : C, 58.00; H, 9.00; N, 7.25 — calculé pour $C^9H^{17}O^3N$: C, 57.75; H, 9.10; N, 7.48.

Par suite de la saponification d'une partie de l'oxime sous l'action de l'acide nitreux, on recueille dans la préparation de l'éther isonitrosé précédent une notable quantité d'α-cétovalérate d'isobutyle que nous avons caractérisé par sa semicarbazone fondant à 135-136° (137-138° corr.) et sur laquelle nous reviendrons.

Acide α-oximido-valérique ($C^5H^9O^3N$). — Fürth (1) a signalé la formation d'acide α-isonitrosovalérique lorsqu'on traite le propylacétylacétate d'éthyle en solution dans la soude alcoolique par le nitrite de soude et un acide fort (procédé Meyer et Züblin). Mais cet auteur n'a pu l'obtenir que fondant avec décomposition totale à 143-145°; l'analyse qu'il en donne présente un pourcentage de carbone un peu faible (C = 45,21 au lieu de 45,80).

On l'obtient pur en saponifiant les éthers précédemment décrits avec de la potasse aqueuse à 30 0/0. Il constitue de petits cristaux blancs sublimables dès 145° et fondant instantanément, mais en se décomposant à 152° (155° corr.) sur le mercure. Trouvé : C, 45.73; H, 7.09; N, 10.86 — calculé pour $C^5H^9O^3N$: C, 45.80; H, 6.87; N, 10.68.

Les sels qu'il donne avec les métaux usuels sont tous solubles dans l'eau.

6° *Nitrosation de l'isobutylacétylacétate d'éthyle.*

α-oximido-isocaproate d'éthyle

$$(CH^3)^2=CH-CH^2-C(NOH)-CO^2C^2H^5.$$

Ce nouvel oximido-éther obtenu avec un rendement de 90 0/0 bout sans décomposition à 142° sous 12 mm. et fond à 60°. Trouvé : C, 50.04; H, 7.69; N, 10.07 — calculé pour $C^8H^{15}O^3N$: C, 49.66; H, 7.58; N, 9.65.

Acide correspondant ($C^6H^{11}O^3N$). — Miller et Plöchl (2) en traitant par la potasse l'amide $(CH^3)^2$ CH-CH^2-C(NOH)-CO-NH^2 disent avoir donné naissance à cet acide isonitrosé qui se présenterait sous forme d'aiguilles fondant à 159-160°.

Préparé comme les précédents il fond à 150-151° (153-154° corr.)

(1) Fürth, *D. ch. G.*, 1883, t. 16, p. 1820; et *Bull. Soc. chim.* t. 41, p. 514.

(2) Miller et Plöch, *D. ch. G.*, 1893, t. 26, p. 1557; et *Bull. Soc. chim.* (3), t. 10, p. 922.

en se décomposant. Trouvé : C, 50.04; H, 7.69; N, 10.07 — calculé pour $C^6H^{11}O^3N$: C, 49.66; H, 7.58; N, 9.65.

Ajouté à une solution alcoolique d'azotate d'argent, cet acide isonitrosé donne directement, par déplacement de l'acide azotique, un sel d'argent cristallisé en aiguilles solubles dans l'eau bouillante. Trouvé : Ag, 42.94 — calculé pour $C^6H^{10}O^3NAg$: Ag, 42.86.

Les sels alcalins ou alcalino-terreux sont solubles dans l'eau.

7° *Nitrosation de l'isoamylacétylacétate d'éthyle.*

La matière première que nous avons employée est non pas l'isoamyl (ordinaire) — mais bien l'isoamyl (synthétique) — acétylacétate d'éthyle que nous avons décrit antérieurement (1).

L'*α-oximido-isoheptylate d'éthyle*

$$(CH^3)^2=CH-(CH^2)^2-C(NOH)-CO^2C^2H^5$$

s'obtient avec un rendement de 90 0/0. Il distille avec la plus grande netteté et sans résidu notable à 156° sous 16 mm. et reste liquide même au-dessous de 0°. $D_0^4=0,911$. Trouvé : C, 58.01; H, 9.28; N, 7.67 — calculé pour $C^9H^{17}O^3N$: C, 57.75; H, 9.10; N, 7.48.

Le dérivé isonitrosé correspondant à l'amyl *(ordinaire)* acétylacétate d'éthyle, préparé de la même manière, bout de 155 à 160° sous 16 mm.

L'*acide α-oximido-isoheptylique* (synthétique) $C^7H^{13}O^3N$ se forme plus facilement que les homologues inférieurs, il fond en se décomposant à 160° (163-164° corr.) sur le bain de mercure. Trouvé : C, 52.81; H, 8.42; N, 9.02 — calculé pour $C^7H^{13}O^3N$: C, 52.83; H, 8.17; N, 8.80.

Les sels alcalins correspondants sont solubles dans l'eau. Le *sel de soude* cristallise en longues aiguilles efflorescentes. Trouvé : Na, 12.51 — calculé pour $C^7H^{12}O^3Na$: Na, 12.71.

Les sels alcalino-terreux sont relativement peu solubles dans l'eau. Ceux de cuivre, de plomb et d'argent sont insolubles dans l'eau froide et peu solubles dans l'eau bouillante. Comme dans le cas de son homologue inférieur, lorsqu'on ajoute cet acide isonitrosé à une solution alcoolique de nitrate d'argent le *sel d'argent* se précipite aussitôt. Trouvé : Ag, 40.44 — calculé pour $C^7H^{12}O^3NAg$: Ag, 40.60.

(1) René Locquin, *Bull. Soc. chim.* (3), 1904, t. 31, p. 758.

8°. *Nitrosation du capryl (secondaire) acétylacétate d'éthyle.*

Oxime du méthyl-hexyl-pyruvate d'éthyle

$$C^6H^{13}\text{-}CH(CH^3)\text{-}C(NOH)\text{-}CO^2C^2H^5.$$

— On obtient cet éther isonitrosé avec un rendement net de 80 0/0 mais il se forme aussi un peu de goudron qu'éviterait peut-être l'application du procédé à l'acide formique (voir mémoire n° **201**).

Cette oxime constitue un liquide visqueux qui distille, après une légère décomposition au début, à 177° sous 16 mm. $D_0^4 = 0{,}985$. Trouvé : C, 62.77; H, 10.18; N, 6.15 — calculé pour $C^9H^{17}O^3N$: C, 62.88; H, 10.04; N, 6.11.

L'*acide isonitrosé correspondant* ($C^{10}H^{19}O^3N$) s'obtient en saponifiant *à froid* l'éther précédent par la potasse aqueuse à 10 0/0; il ne cristallise pas immédiatement; il présente un aspect graisseux. Après l'avoir étendu sur une plaque poreuse on peut le faire recristalliser par évaporation d'un mélange d'éther et d'éther de pétrole; il est très soluble dans tous les dissolvants organiques et fond à 88-89° (89-90° corr.) sur le bain de mercure. Trouvé : C, 59.49; H, 9.44; N, 6,92 — calculé pour $C^{10}H^{19}O^3N$: C, 59.70; H, 9.45; N, 6.96. Ajouté à une solution alcoolique de nitrate d'Ag, il ne déplace pas l'acide azotique.

(Laboratoire de chimie organique de la Sorbonne.)

N° 204. — Sur les semicarbazones des sucres réducteurs; par MM. MAQUENNE et GOODWIN.

Les produits de condensation des sucres réducteurs avec la semicarbazide sont encore à peine connus; dans l'espoir que quelques-uns d'entre eux pourraient servir utilement à séparer ou à caractériser certains sucres nous avons songé à en reprendre l'étude, au double point de vue de leur préparation et de la détermination de leurs constantes physiques.

Les semicarbazones des aldoses s'obtiennent ordinairement sans difficulté en abandonnant à cristallisation un mélange de sucre, en solution aqueuse concentrée, avec un léger excès de semicarbazide pure (un quart en plus de la quantité théorique), en solution alcoolique. Après quelques jours on essore le produit à la trompe et on le purifie par une ou deux nouvelles cristallisations dans l'eau.

En général ces corps cristallisent bien et sont notablement

moins solubles que les sucres d'où ils dérivent; presque toujours hydratés ils retiennent avec énergie une certaine quantité d'eau qu'il est parfois impossible de leur faire perdre à l'étuve, vers 120-140°, sans provoquer un commencement de décomposition.

Leur point de fusion est toujours indécis et le changement d'état accompagné d'un dégagement de gaz, comme pendant la fusion des phénylosazones : les nombres que nous donnons ci-après ont été observés sur le bloc, en opérant suivant la méthode que l'un de nous a précisée récemment (1).

Enfin leur pouvoir rotatoire est, sauf le cas de la rhamnose-semicarbazone, considérablement inférieur à celui du sucre primitif, en sorte que souvent on le voit changer de signe.

Toutes les semicarbazones que nous avons observées possèdent la multirotation, avec cette particularité que le pouvoir rotatoire ne devient fixe qu'après plusieurs jours de repos; il est probable qu'à la multirotation proprement dite vient se joindre ici quelque phénomène secondaire, sans doute un commencement d'hydrolyse du produit.

En résumé, bien que certaines d'entre elles puissent prendre place parmi les plus beaux dérivés des sucres, les semicarbazones en question ne présentent pas de caractères physiques assez nets pour qu'il soit possible de fonder sur elles une méthode simple de diagnose ou de séparation des hydrates de carbone réducteurs.

Nous ferons néanmoins connaître en quelques mots les principales propriétés des corps que nous avons eu occasion de préparer au cours de ce travail, en partant des monoses ou des bioses les plus répandus.

Il nous a été impossible d'étudier spécialement la semicarbazone du lévulose, qui ne cristallise qu'avec une extrême lenteur; quant à la semicarbazone du maltose, elle paraît devoir rester indéfiniment sirupeuse.

Arabinose-semicarbazone $C^6H^{13}N^3O^5$. — Ce composé, déjà signalé par Herzfeld (2), forme de petits cristaux qui fondent sur le bloc vers 190°, en se décomposant, et se dissolvent dans environ 6 p. 5 d'eau, à la température de 20°.

Son pouvoir rotatoire $[\alpha]_D$, en solution aqueuse à 4 0,0, est d'environ + 25° aussitôt après la dissolution et tombe à + 23°,5 après 24 heures (d'après Herzfeld l'arabinose-semicarbazone serait lévogyre ?).

(1) Maquenne, *Bull. Soc. chim.* (3), t. **31**, p. **471**.
(2) *Zeit. des Ver. für die Rübenz. Ind.*, 1897.

Xylose-semicarbazone $C^6H^{13}N^3O^5$. — Cristaux volumineux et brillants, fusibles en dégageant des gaz vers 202-204°.

La solubilité de ce corps est d'environ 21,5 pour 100 cc. de solution aqueuse, à 21°.

Son pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = -38°,8$ après quelques minutes, $-26°,3$ après 24 heures et $-24°,4$ après 48 heures (solution aqueuse à 4 0/0).

Analyse. — Trouvé : C, 34.87; H, 6.41; N, 19.99 — calculé : C, 34.78; H, 6.28; N, 20.29.

Rhamnose-semicarbazone $C^7H^{15}N^3O^5 + {}^1/_2H^2O$. — Gros cristaux fusibles vers 183°, ne perdant pas d'eau à 120°.

Solubilité : 4,47 pour 100 cc. de dissolution à 21°.

$[\alpha]_D = +75°$ environ au moment de la dissolution; $+60°$ après 24 heures, $+57°$ après 48 heures, $+52°$ après 96 heures et $+50°$ après 120 heures (sclution aqueuse à 4 0/0).

Analyse. — Trouvé : C, 36.60: H, 6.97; N, 18.37 — calculé : C, 36.52; H, 6.95; N, 18.26.

Glucose-semicarbazone $C^7H^{15}N^3O^6$. — Ce corps, décrit déjà par Breuer (1), se présente sous la forme de gros cristaux transparents qui renferment deux molécules d'eau et deviennent anhydres à 120° (eau trouvée 13,22 0/0); il fond alors sur le bloc vers 197-198° en se décomposant.

Sa solubilité, relativement très faible, correspond à 2 gr. de produit anhydre pour 100 cc. de dissolution, à 21°, ou $2^{gr},35$ à 25°.

En solution aqueuse à 2,5 0/0 son pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = -17°$ quelques minutes après la dissolution, $-11°$ au bout de 24 heures et $-9°$ après 3 jours.

Mannose-semicarbazone $C^7H^{15}N^3O^6$. — Cristaux volumineux renfermant une demi-molécule d'eau de cristallisation, qui se volatilise peu à peu à l'étuve.

Le point de fusion instantané du corps anhydre est voisin de 117°, mais sous l'influence d'une chauffe lente, par exemple au cours de sa dessiccation, on le voit fondre dès la température de 108°.

Sa solubilité est d'environ 7 gr. pour 100 cc. de dissolution saturée à 20°,5.

En solution à 4 0/0 il donne comme pouvoir rotatoire immédiat $[\alpha]_D = -53°$, qui se réduit à $-43°$ après 24 heures.

(1) *D. ch. G.*, t. 31, p. 2193.

Analyse. — 1° Produit anhydre. Trouvé : C, 35.35 ; H, 6.51 ; N, 16.24 — calculé : C, 35.44 ; H, 6.33 ; N, 17.72 ;

2° Produit hydraté. Trouvé : C, 33.94 ; H, 6.76 ; N, 16.61 — calculé : C, 34.15 ; H, 6.50 ; N, 17.07.

La perte en azote que décèle l'analyse du produit anhydre tient à ce que la matière subit en se desséchant un commencement de décomposition qui se manifeste par une coloration franchement jaune.

Galactose-semicarbazone $C^7H^{15}N^3O^6$. — Petits cristaux anhydres fusibles sur le bloc vers 200-202°.

100 cc. de dissolution saturée à 20°,5 en renferment environ 8gr,9. $[\alpha]_D = +3°,1$ au début, $+15°,6$ après 24 heures et $+16°,9$ après 48 heures, en solution aqueuse à 4 0/0.

Analyse. — Trouvé : C, 35.45 ; H, 6.49 ; N, 17.62 — calculé : C, 35.44 ; H, 6.33 ; N, 17.72.

Lactose-semicarbazone $C^{13}H^{25}N^3O^{11}$. — Cristaux assez volumineux qui ne se forment qu'avec lenteur et fondent sur le bloc vers 185° en dégageant des gaz.

Ce corps renferme normalement deux molécules d'eau de cristallisation dont l'une s'évapore rapidement dans l'étuve à 115° (trouvé 4,8 0/0) ; la seconde ne se sépare qu'au-dessus de 120°, température à laquelle le produit jaunit et s'altère.

Sa solubilité à 20°,5 correspond à 19gr,8 pour 100 cc. de dissolution. $[\alpha]_D = +10°,6$ au début et 11°,25 après 24 heures, en solution à 4 0/0.

Analyse. — 1° Produit séché à froid. Trouvé : C, 35.91 ; H, 6.84 ; N, 9.58 — calculé : C, 35.86 ; H, 6.67 ; N, 9.65 ;

2° Produit séché à 115°. Trouvé : C, 37.21 ; H, 6.57 ; N, 10.15 — calculé : C, 37.41 ; H, 6.47 ; N, 10.08.

Cellose-semicarbazone $C^{13}H^{25}N^3O^{11}$. — Poudre cristalline fusible vers 183-185°, qui renferme deux molécules d'eau de cristallisation et devient anhydre dans l'étuve à 115° (trouvé 8,9 0/0 d'eau). 100 cc. de dissolution saturée à 21° renferment 7gr,2 de produit anhydre, séché à 115°.

$[\alpha]_D = -7°,8$ au début, $-5°,9$ après 24 heures et $-5°,2$ après 48 heures, en solution aqueuse à 4 0/0.

Analyse (produit sec). — Trouvé : C, 38.87 ; H, 6.24 ; N, 10.78 — calculé : C, 39.10 ; H, 6.26 ; N, 10.53.

N° 205. — Éthers dinitrophényliques du 3-chlor-4-aminophénol et du 4-aminophénol; par **MM. Frédéric REVERDIN et Auguste DRESEL.**

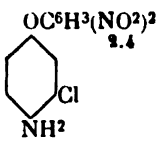
Nous avons observé que lorsqu'on fait réagir le chlorodinitrobenzène $C^6H^3Cl.NO^2.NO^2$ 1.2.4 sur le chloraminophénol

$$C^6H^3\text{-}OH\text{-}Cl\text{-}NH^2\ 1.3.4,$$

il se forme, suivant les conditions dans lesquelles se fait la réaction, comme produit principal l'éther dinitrophénylique correspondant ou bien la chloroxydinitrodiphénylamine F. 189° que l'un de nous et Crépieux (1) avons déjà décrite.

Nous avons étudié spécialement l'éther en question dans le but d'examiner les colorants azoïques qu'il pouvait servir à préparer.

L'*éther dinitrophénylique du m.-chlor-p.-aminophénol*



s'obtient en faisant réagir le chlorodinitrobenzène sur le chloraminophénol en solution alcoolique en présence d'un excès d'acétate de soude.

On fait bouillir pendant plusieurs heures une solution de 20 gr. de chlorodinitrobenzène, 15 gr. de chloraminophénol, 30 gr. d'acétate de soude dans 400 cc. d'alcool, puis on filtre; il se dépose par le refroidissement des cristaux jaune brun, qui après purification sont en longues aiguilles jaune brun F. 137°.

Analyse. — $0^{gr},1824$ de subst. ont donné $0^{gr},0838$ AgCl et $0^{gr},020731$ Cl — soit en centièmes, calculé pour $C^{12}H^8O^5N^3Cl$; Cl, 11.47 — trouvé : Cl, 11.37.

Ce composé est facilement soluble dans l'acétone, le benzène et le chloroforme à froid, soluble à chaud dans l'alcool et l'acide acétique, insoluble dans la ligroïne ainsi que dans la solution de carbonate de soude.

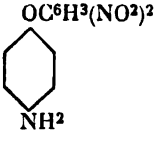
On a retiré des eaux-mères de première cristallisation une petite quantité de chloroxydinitrodiphénylamine qui prend en même temps naissance dans cette réaction.

(1) *Bull. Soc. chim.*, 1903, t. **29**, p. 1061.

Si au lieu d'opérer comme il vient d'être dit, on chauffe simplement la solution alcoolique du chlorodinitrobenzène et du chloraminophénol sans addition d'acétate de soude, on obtient non plus l'éther mais bien la chloroxydinitrodiphénylamine. Cette dernière se forme encore, en même temps que des produits résineux, lorsqu'on fond au bain d'huile vers 150° les deux composés en présence d'acétate de soude.

Lorsqu'on opère avec le chloraminophénol $C^6H^3OH.Cl.NH^2$ 1.2.4 on obtient toujours, quel que soit le procédé employé, comme produit principal, la chloroxydinitrodiphénylamine (1), connue de F. 183°. La position du Cl dans le voisinage immédiat du NH^2 ou du OH oriente donc la réaction d'une manière différente. En essayant de chlorer l'éther dinitrophénylique du m.-chlor-p.-aminophénol en solution acétique au moyen du chlorate de soude et de l'acide chlorhydrique, nous avons constaté que la molécule se scindait et nous avons retiré du produit de la réaction de la trichloroquinone, F. 165°. L'éther en question se laisse facilement diazoter lorsqu'on le dissout dans l'acide sulfurique conc. et qu'on introduit le nitrite dans la pâte obtenue en ajoutant de la glace à la solution sulfurique. Le dérivé diazoïque facilement soluble nous a fourni avec les divers copulants ordinaires (β-naphtol, sulfonaphtol 1.4, sel R, acide chromotrope, etc.) des matières colorantes assez vives, mais qui, en particulier celles qui ont été préparées avec le sel R et le sulfonaphtol 1.4, ne résistent pas à l'action des alcalis. Il en est de même des colorants obtenus avec un dérivé sulfonique de l'éther dinitrophénylique.

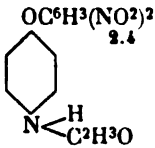
Le manque de solidité aux alcalis des colorants en question nous a engagés à examiner concurremment ceux qui dérivent de l'*éther dinitrophénylique du p.-aminophénol*



Nous avons obtenu cet éther en faisant réagir le chlorodinitrobenzène sur l'acétylaminophénol, puis saponifiant le produit de la réaction. On a fait bouillir pendant 2 heures une solution de 14 gr d'acétylaminophénol, 20 gr. de chlorodinitrobenzène et 6 gr. de

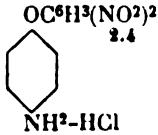
(1) Brevet allemand n° 128725 du 2 mai 1900; *Bull. Soc. chim.*, 1903, t. 29, p. 1060.

potasse caustique dans 450 cc. d'alcool puis on a filtré. Il se sépare par le refroidissement de jolis cristaux jaune brun qui, après purification et cristallisation dans le benzène, se présentent sous la forme de feuillets brillants blanc jaunâtre, F. 195°. Ce composé qui constitue l'éther dinitrophénylique du p.-acétylaminophénol



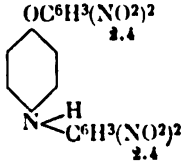
est facilement soluble dans l'acétone, l'acide acétique cristallisable, le chloroforme et le benzène; assez soluble dans l'eau, insoluble dans la ligroïne ainsi que dans la solution de carbonate de soude.

Lorsqu'on le fait bouillir avec de l'acide chlorhydrique il se saponifie pour donner le *chlorhydrate de l'éther dinitrophénylique du p.-aminophénol*



dont la solution aqueuse fournit par addition d'alcali la base sous forme cristalline. La base pure obtenue par cristallisation dans l'alcool est en feuillets brillants, jaune foncé, F. 144°. Elle est facilement soluble dans l'alcool, l'acétone, l'acide acétique cristallisable, le chloroforme et le benzène, peu soluble dans l'eau et insoluble dans la ligroïne.

Lorsqu'on fait réagir sur la solution alcoolique de cette base le chlorodinitrobenzène en présence d'acétate de soude, on obtient un composé cristallisant en feuillets jaune d'or, F. 225° identique à l'éther dinitrophénylique de la p.-oxy-dinitrodiphénylamine :



ce produit décrit dans le brevet allemand (1) n° 111892 du 9 novembre 1899 avait été préparé par l'action du chlorodinitrobenzène sur l'oxydinitrodiphénylamine en présence d'alcali.

(1) *Chem. Centralblatt* (2), 1900, p. 610.

La formule indiquée ci-dessus pour l'éther dinitrophénylique du p.-aminophénol se trouve donc prouvée par ce fait.

L'éther en question est scindé par l'action du chlorate de soude et de l'acide chlorhydrique en donnant lieu à la formation de quinone chlorée.

Diazoté par la méthode habituelle il fournit avec les divers copulants des colorants azoïques qui paraissent un peu plus stables envers les alcalis que les colorants correspondants obtenus avec l'éther dinitrophénylique du chloraminophénol, mais pas suffisamment pour présenter de l'intérêt au point de vue pratique.

La sulfonation de l'éther a conduit à un acide sulfonique dont les colorants azoïques dérivés sont complètement instables envers les alcalis.

N° 206. — Teinture avec des matières colorantes dérivées de l'aniline para-sulfonée; par M. F. GARROS.

En 1896, lorsqu'il me fut possible de m'écarter un peu de mes occupations pressantes en céramiques, je pus passer alors quelques jours au laboratoire de mon regretté maître en chimie organique M. Friedel; j'y commençai une étude sur des matières colorantes.

Je m'adressai à l'aniline para-sulfonée (acide sulfanilique) :

$$C^6H^4\begin{cases}NH^2\\SO^3H\end{cases},$$

mais je ne pus qu'ébaucher, établir de grandes lignes d'un sujet, je fus obligé de consacrer mon temps aux études de céramiques.

Pendant ce temps, employé aux études de teinture, je dus voir ce qu'était susceptible de donner cette aniline sulfonée sous l'influence notamment de divers modes d'oxydation, et, je constatai qu'il y avait en cette voie d'heureux résultats à obtenir.

Après avoir préparé ce corps, je fis agir divers agents; je pus obtenir en solution immédiate un certain nombre de matières colorantes teignant directement la laine, ou la soie, ou le coton sans les pratiques de « mordançage », ou de « mercerisage » ou même d' « avivage »; j'avais ainsi obtenu des matières colorantes, par conséquent bien « substantives » ayant beaucoup d'affinité pour le tissu naturel.

En faisant agir : 1° le ferricyanure de potassium j'obtins du « vert »; 2° avec le bichromate de potassium « rose »; 3° avec le ferricyanure et chlorate de potassium « vert » plus foncé qu'avec

le ferricyanure seul; 4° avec le bichromate et le chlorate de potassium « rouge foncé »; 5° avec le chlorate de potasse et l'acétate de cuivre, mettant d'abord les substances ensemble, ensuite de l'eau et chauffer, ainsi j'ai obtenu du « gris fer »; 6° avec chlorure de chaux « jaune clair »; 7° avec ferricyanure de potassium et acétate de cuivre « marron » (terre de Sienne); 8° avec chlorate et bichromate de potassium « rose »; 9° avec chlorate de potassium et chlorure de vanadium « jaune d'or » devenant « jaune clair » en ajoutant chlorure de sodium; 10° avec oxychlorure de phosphore « terre de Sienne, rosée »; 11° avec sulfure de sodium et soufre « jaune » teignant la laine par simple trempage, mais ne teignant ni le coton ni la soie dans les mêmes conditions; 12° avec acide sulfurique dilué et acide oxalique « rien », et, en ajoutant chlorate de potassium, on a d'abord une teinte « jaunâtre » qui tourne ensuite au « rouge ».

De quelle nature sont ces matières colorantes? Je n'ai pas eu le temps de le déterminer; avec ces premières données j'aurais étudié d'abord si elles ne comportaient pas un acide du genre suivant :

$$C^6H^4\begin{cases} SO^3 \\ N=N \end{cases},$$

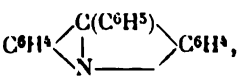
Acide para-diazobenzène-sulfonique.

ou le chromophore serait N = N aidé de SO^3.

Mais faute de temps, je le répète, à consacrer à cette étude, je n'ai pu que conserver intacts et avec leurs mêmes couleurs non modifiées, malgré les influences diverses de l'atmosphère d'un laboratoire, les divers échantillons de laine, soie ou coton avec l'espoir de pouvoir continuer plus tard peut-être les recherches de ce côté.

N° 207. — Recherches dans le groupe de la phénylacridine; par M. Edmond LANDAUER.

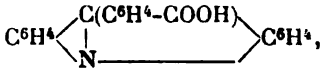
La phénylacridine



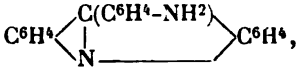
fut préparée par Bernthsen (1) en chauffant vers 260°, un mélange de chlorure de zinc, d'acide benzoïque et de diphénylamine.

(1) *Lieb. Ann. Ch.*, t. 224, p. 13.

On ne connaît jusqu'à présent qu'un nombre très restreint de dérivés de la phénylacridine par substitution dans le noyau phényle méso. On ne connaît surtout presque pas de dérivés où la substitution se fasse exclusivement dans ce noyau. En fait, on ne peut guère citer, comme composés connus dans ce groupe que l'acide M_s-9-phénylacridine-o.-benzoïque ;



préparé par Bernthsen (1) en chauffant un mélange d'anhydride phtalique, de diphénylamine et de chlorure de zinc, et la M_s-9-p.-aminophénylacridine,



dont la synthèse a été tentée par W. Hess et A. Bernthsen (2). Malgré leurs efforts, ces auteurs n'ont pu obtenir qu'une très faible quantité d'un produit, fondant vers 215-220°, et qu'ils croient être la M_s-9-p.-aminophénylacridine, quoiqu'ils n'aient pu en faire l'analyse élémentaire.

La question de l'étude des dérivés de la phénylacridine dans le noyau phényle restait donc ouverte.

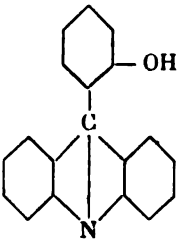
Ces recherches présentaient surtout un très grand intérêt au point de vue des propriétés de ces corps comme matières colorantes. Hess et Bernthsen ont en effet cru constater que la M_s-9-p.-aminophénylacridine n'était pas une matière colorante et en ont conclu que l'entrée d'un NH^2 dans le reste M_s-phényle ne donne pas des matières colorantes, tandis que l'entrée d'un groupe NH^2 ou OH dans le noyau acridique donne au composé formé des propriétés colorantes.

Ces conclusions nous ont paru étranges et nous avons résolu de chercher à élucider la question en préparant des dérivés hydroxylés dans le noyau phényle.

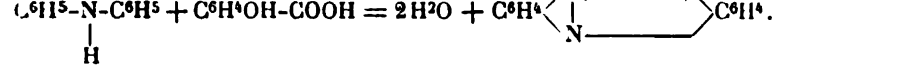
Nous nous sommes attaché dans ce travail à réaliser la synthèse des trois M_s-9-monooxyphénylacridines. Dans ce but nous avons fait réagir successivement les trois acides oxybenzoïques sur la diphénylamine en présence de chlorure de zinc.

(1) *Lieb. Ann. Ch.*, t. **224**, p. 45.
(2) *D. ch. G.*, t. **18**, p. 689.

1° M_s-*9-ortho-oxyphénylacridine*



En fondant un mélange d'acide salicylique, de diphénylamine et de chlorure de zinc, la réaction est la suivante :



La M_s-9-orthooxyphénylacridine se produit toujours en très petites quantités; les meilleurs résultats nous ont été donnés en opérant de la manière suivante :

On mélange 16gr,9 (1 mol.) de diphénylamine fondue puis pulvérisée avec 20gr,7 (1,5 mol.) d'acide salicylique bien sec. On ajoute 10 gr. (environ 3 mol.) de chlorure de zinc fondu et rapidement pulvérisé. On introduit le tout dans un ballon à très large col, dont le bouchon est traversé par un agitateur en verre mu mécaniquement.

On chauffe pendant 5 heures au bain de paraffine vers 170-175°, en agitant assez vivement la masse en fusion. Pendant cette opération il se dégage du phénol qui attaque assez fortement le bouchon. Après refroidissement, on reprend la masse par deux fois son volume d'alcool bouillant. La dissolution est assez longue, mais il importe d'employer le moins d'alcool possible ou bien de le chasser ensuite au bain-marie.

La solution alcoolique chaude et très concentrée est versée dans un grand excès d'eau. On laisse reposer une 1/2 heure. Dans ces conditions, le phénol et chlorure de zinc se dissolvent. On filtre à la trompe, on essore et on épuise encore deux fois par l'eau en ayant soin de bien diviser la masse. On traite ensuite par trois fois, par l'ammoniaque concentrée pour enlever l'excès d'acide salicylique. Le résidu est ensuite desséché à l'exsiccateur, dans le vide.

Lorsque la masse est bien sèche, on épuise à l'appareil Soxhlet

par l'éther de pétrole. On enlève ainsi toute la diphénylamine en excès. Le résidu est dissous dans l'alcool bouillant; la M_s-9-ortho-oxyphénylacridine cristallise par le refroidissement. On recristallise encore une fois dans l'alcool.

Dans les meilleurs essais le rendement n'a jamais dépassé 1,50 % de la théorie.

C'est un corps jaune verdâtre, cristallin. Les cristaux se présentent au microscope sous forme de prismes d'apparence monoclinique, polarisant la lumière. Il fond à 289-290° (non corr.) en se décomposant.

Il est soluble dans les lessives alcalines, ainsi que dans les acides. Les solutions dans les acides sont jaunes; la solution dans l'acide sulfurique concentré présente une magnifique fluorescence verte.

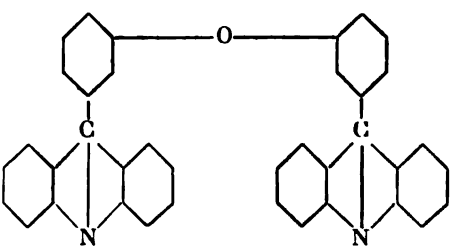
Il est insoluble dans l'ammoniaque qui le précipite de ses solutions acides à l'état amorphe.

Il est peu soluble dans l'alcool, l'éther, l'alcool méthylique et le benzène froids; il est plus soluble à chaud et cristallise par le refroidissement. Il est insoluble dans l'eau.

La petite quantité de corps pur dont nous disposions ne nous a permis que de doser le carbone et l'hydrogène. Toutefois les essais qualitatifs pour la recherche de l'azote ont été nettement positifs.

Analyse: 0gr,1539 de matière ont donné: 0gr,0679 d'eau et 0gr,4716 d'anhydride carbonique — soit en centièmes, trouvé: C, 83.57; H, 4.90 — calculé pour $C^{19}H^{13}ON$: C, 84.11; H, 4.83.

2° *Ether M_s-9-dimeta-phénylacridique*

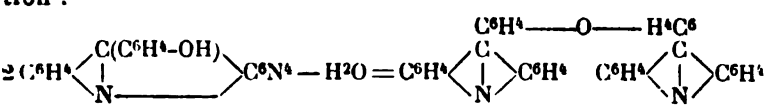


La grande stabilité de l'acide métaoxybenzoïque sous l'action de la chaleur permettant d'opérer à des températures plus élevées qu'avec l'acide salicylique, il était à présumer qu'avec ce composé on obtiendrait des rendements plus satisfaisants.

C'est en effet ce qui a lieu. Seulement, une seconde condensa-

tion vient ici se greffer sur la première et donne naissance à un produit différent de la M_g-9-métaoxyphénylacridine attendue.

Comme les expériences indiquées plus loin le démontrent, deux molécules de M_g-9-métaoxyphénylacridine perdent, sous l'influence du chlorure de zinc, une molécule d'eau et donnent naissance à une molécule d'éther M_g-9-dimétaphénylacridique, suivant la réaction :



C'est donc ce dernier corps que l'on obtient.

Voici comment il faut opérer : on fait un mélange de 6gr,9 (1 mol.) d'acide métaoxybenzoïque, 8gr,4 (1 mol.) de diphénylamine et 21 gr. (environ 3 mol.) de chlorure de zinc fondu et pulvérisé.

On chauffe, en agitant vivement la masse, pendant 4 heures vers 245-250°, puis, pour terminer, on chauffe encore 1 heure vers 260°.

Après refroidissement, on reprend par deux volumes d'alcool bouillant. Un corps jaune cristallin reste insoluble. Sans s'en inquiéter, on verse le tout dans un grand excès d'eau. On épuise ensuite par l'eau et par l'ammoniaque tout comme pour l'acide salicylique. La masse simplement essorée est ensuite épuisée par l'alcool méthylique, pour éliminer la diphénylamine.

Le résidu est dissous dans l'aniline bouillante. On décante au besoin et on laisse cristalliser par le refroidissement. On décante et on élimine l'aniline par des lavages à l'éther. On dessèche à 110°.

L'éther phénylacridique ainsi obtenu est déjà parfaitement pur. On peut, pour le soumettre à une dernière purification, le sublimer dans le vide. On opère à 325° sous 20 mm. de pression. Rendement, 82 0/0 de la théorie.

Corps jaune cristallin. Les cristaux sont d'apparence monoclinique et polarisent la lumière.

Point de fusion. — Le corps se fonce vers 340° et fond en se décomposant à 366-367° (non corr.). C'est là, croyons-nous, un des points de fusion les plus élevés qui ait jamais été signalé pour une matière organique.

Solubilités. — Ce corps se caractérise par une très grande insolubilité dans la plupart des dissolvants neutres usuels.

Il est insoluble dans l'eau. Presque insoluble même à l'ébulli-

tion, dans les alcools méthylique et éthylique. Un peu plus soluble dans l'alcool amylique bouillant d'où il cristallise par le refroidissement. Insoluble dans l'éther, le sulfure de carbone, le chloroforme, la ligroïne, le toluène et l'éther de pétrole. Presque insoluble dans le benzène et l'éther acétique. Il est assez soluble dans l'aniline, la quinoléine, le naphtalène, la diphénylamine et le nitrobenzène bouillants ; il cristallise par le refroidissement.

Il est insoluble dans les lessives alcalines.

Il est soluble en jaune dans les acides minéraux et organiques. La solution dans l'acide sulfurique concentré présente une magnifique fluorescence verte ; les solutions dans les acides chlorhydrique et acétique une fluorescence verte assez faible.

Les sels sont peu solubles dans l'eau et dans les acides.

Nous avons tout d'abord analysé le corps purifié par sublimation dans le vide à 325°.

Analyse : 1° 0^{gr},4790 de substance ont donné 21^{cc},8 d'azote mesuré humide à 18°, sous 755 mm. de pression — soit en centièmes, trouvé : N, 5.21 ; — 2° 0^{gr},2455 de subst. ont donné 0^{gr},776 d'anhydride carbonique et 0^{gr},1218 d'eau — soit en centièmes, trouvé : C, 86.29 ; H, 5.51 ; — 3° 0^{gr},2122 de substance ont donné 0^{gr},6720 d'anhydride carbonique et 0^{gr},1134 d'eau — soit en centièmes, trouvé : C, 86.39 ; H, 5.93 ; — calculé pour $C^{38}H^{24}N^{2}O$: C, 86.99 ; H, 5.81 ; N, 5.34.

Nous nous sommes alors demandé si la transformation de l'oxyphénylacridine en éther phénylacridique ne s'était pas produite pendant la sublimation dans le vide à haute température. Nous avons donc analysé également le produit non sublimé, obtenu par cristallisation dans l'aniline bouillante, suivie de reprises à l'éther.

Analyse : 0^{gr},2224 de substance ont donné 0^{gr},7036 d'anhydride carbonique et 0^{gr},1114 d'eau — soit en centièmes, trouvé : C, 86.28 ; H, 5.57. La condensation du composé hydroxylé en éther ne s'est donc pas produite dans la sublimation mais bien directement dans la préparation, sous l'influence du chlorure de zinc.

Détermination du poids moléculaire. — Nous avons cherché à déterminer le poids moléculaire par ébullioscopie dans l'aniline. Trois déterminations nous ont donné comme résultats : 180,5, 187,7 et 188,9. Les concentrations étaient respectivement 0,59, 0,82 et 0,56 0/0. Ces trois valeurs, concordantes entre elles, diffèrent cependant totalement du chiffre théorique qui est de 521.2. Elles ne correspondent même pas au chiffre calculé pour l'oxyphé-

nylacridine, ce dernier étant 271,1. Il y a là une anomalie pour laquelle nous n'avons pas encore pu jusqu'ici trouver d'explication et qui nécessitera de nouvelles recherches.

Chloroplatinate. — S'obtient en précipitant à froid une solution de l'éther dans l'acide acétique par une solution aqueuse et chlorhydrique de chlorure de platine. On recristallise dans l'acide chlorhydrique étendu.

Beaux cristaux jaunes rougeâtres, d'apparence monoclinique, polarisant la lumière. Peu soluble dans l'eau froide. L'eau distillée bouillante le décompose partiellement; il est stable en présence d'acides étendus.

Analyse : 0gr,3068 de chloroplatinate ont donné par calcination 0gr,0634 de platine — soit en centièmes, trouvé : Pt, 20.66 — calculé pour $PtCl^4.C^{38}H^{24}N^2O.2HCl$: Pt, 20.86.

Chloraurate. — Par l'action d'un excès d'une solution chlorhydrique de chlorure d'or sur une solution acétique de l'éther. On redissout le précipité en chauffant au bain-marie et on filtre chaud. Le chloraurate cristallise pur par le refroidissement.

Jolies aiguilles d'un jaune d'or, souvent groupées en houppes. Il est insoluble dans l'eau froide; l'eau distillée bouillante le décompose totalement. Il se dissout sans décomposition à chaud dans les acides étendus.

Analyse : 0gr,4011 de chloraurate ont donné à la calcination 0gr,1285 d'or — soit en centièmes, trouvé : Au, 32,04 — calculé pour $C^{38}H^{24}N^2O.2HCl.2AuCl^3$: Au, 32.48.

Bichromate. — S'obtient sous forme d'un précipité jaune rougeâtre cristallin par l'action d'une solution aqueuse de bichromate de potasse sur la solution acétique et froide de l'éther.

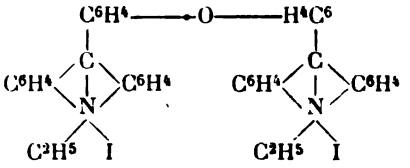
Picrate. — S'obtient par l'action d'une solution aqueuse et froide d'acide picrique sur une solution acétique de l'éther. Fines aiguilles jaunes ou prismes allongés. Les cristaux polarisent la lumière. Le picrate chauffé se décompose vers 215°. Il est partiellement décomposé et partiellement soluble dans l'eau chaude. Il se dissout sans altération dans l'acide acétique étendu et cristallise par le refroidissement. Il est lentement et partiellement décomposé par l'eau distillée à la température ordinaire.

Ce sel est remarquable par sa grande insolubilité dans l'eau froide. 10 cc. d'une solution aqueuse et froide d'acide picrique à 1gr,05 par litre, étant additionnés de 5 gouttes d'une solution con-

centrée de l'éther dans l'acide acétique donnent après quelques minutes un précipité très net de picrate.

Le picrate est assez soluble dans l'alcool et dans l'acide acétique concentré.

Iodoéthylate



— L'éther phénylacridique est mis en tube scellé avec un excès d'iodure d'éthyle. On chauffe pendant 7 heures à 180-185°. Par refroidissement la majeure partie de l'iodoéthylate cristallise dans le tube. On chasse l'excès d'iodure d'éthyle et on recristallise dans l'alcool.

Cristaux bruns noirs, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, peu solubles dans l'éther. Ils fondent à 208-209° (non corr.).

Analyse : 0^{gr},2243 d'iodoéthylate ont donné 0^{gr},1282 d'iodure d'argent — soit en centièmes, trouvé : I, 30.88 — calculé pour $C^{38}H^{24}N^2O.2C^2H^5I$: I, 30.34.

Lorsque l'on fait agir une solution de potasse à chaud sur l'iodoéthylate, on obtient un corps jaune, soluble dans les lessives alcalines bouillantes, ainsi que dans les acides, fondant en se décomposant à 359-360°, et qui n'a pas encore été étudié.

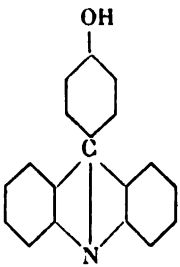
Action de l'anhydride acétique sur l'éther phénylacridique. — Le corps que nous avons préparé renfermant la fonction oxyde de phényle, il était à prévoir que l'anhydride acétique ne romprait pas la fonction éther et que l'on n'obtiendrait pas, dans cette action, la méta-mésoxyphénylacridine. C'est en effet ce que l'on constate.

Environ 2 gr. de l'éther ont été mis en tube scellé avec 30 gr. d'anhydride acétique. On a chauffé pendant 6 heures à 180-185°, puis encore 2 heures à 235-240°. On distille ensuite l'excès d'anhydride acétique, on reprend le résidu par l'alcool bouillant, on filtre chaud et on laisse cristalliser par le refroidissement. On obtient dans ces conditions un corps vert foncé qui n'est autre que l'acétate de l'éther. Cet acétate étant traité par une solution à 10 % de potasse, on récupère l'éther phénylacridique dont on est parti.

Quoique la formule que nous avons proposée pour le dérivé méta que nous avons isolé soit déjà assez bien démontrée, de nouvelles recherches seront nécessaires pour fixer définitivement

sa structure et notamment pour expliquer les anomalies auxquelles nous nous sommes heurté dans les déterminations ébullioscopiques.

3° *M_g-9-para-oxyphénylacridine*



— On prend : acide paraoxybenzoïque 20gr,7 (1 1/2 mol.), diphénylamine 16gr,9 (1 mol.), chlorure de zinc 40 gr. (environ 3 mol.).

On chauffe en soumettant la masse à l'agitation mécanique pendant 4 heures à 210°. Après refroidissement, on reprend par deux volumes d'alcool bouillant. Une partie de l'oxyacridine formée reste insoluble sous forme de petits cristaux jaunes. On verse dans un grand excès d'eau et on procède à l'épuisement par l'eau et par l'ammoniaque tout comme pour l'éther métaphénylacridique. On dessèche ensuite la masse à l'exsiccateur, puis, pour enlever la diphénylamine, on épuise par l'éther dans l'appareil Soxhlet. Le résidu est dissous dans l'aniline bouillante, on décante et on laisse cristalliser par refroidissement. On élimine ensuite l'aniline par des lavages à l'éther.

On peut encore, pour purifier le composé, s'appuyer sur sa grande volatilité vers 300°. Rendement, 27 0/0 de la théorie.

Corps jaune cristallin; les cristaux sont d'apparence monoclinique et polarisent la lumière.

Le corps fonce vers 340° et fond en se décomposant à 355-356° (non corr.).

Solubilités. — D'une manière générale le composé est plus soluble que l'éther métaphénylacridique, mais moins que l'ortho-oxyphénylacridine. Il est insoluble dans l'eau, peu soluble, même à chaud dans l'éther et l'alcool méthylique. Un peu plus soluble dans l'alcool éthylique, assez soluble dans l'alcool amylique bouillant d'où il cristallise par le refroidissement. Très soluble dans le naphtalène et la diphénylamine bouillants. Assez soluble à froid dans l'aniline, très soluble à chaud.

Il est soluble déjà à froid, mais plus rapidement à chaud dans

les acides minéraux et organiques. La solution dans l'acide sulfurique concentré présente une splendide fluorescence verte; la solution chlorhydrique une fluorescence verte faible.

Il est soluble dans les lessives alcalines concentrées et bouillantes. Par refroidissement le phénolate, peu soluble à froid, cristallise.

Analyse : 1° 0^{gr},2558 de matière ont donné 0^{gr},7922 d'anhydride carbonique et 0^{gr},1155 d'eau; 2° 0^{gr},5271 gr. de matière ont donné 25^{cc},1 d'azote mesuré humide à 24°, sous 761 mm. de pression — soit en centièmes, trouvé : C, 84.46; H, 5.01; N, 5.32 — calculé pour $C^{19}H^{13}ON$: C, 84.11; H, 4.83; N, 5.16.

Bichromate. — S'obtient par l'action d'une solution aqueuse de bichromate de potassium sur une solution acétique et froide de la paraoxyphénylacridine.

Fines aiguilles jaune rouge, groupées en épis et polarisant la lumière. Il est soluble dans l'eau chaude et cristallise par le refroidissement.

Picrate. — Par l'action d'une solution aqueuse d'acide picrique sur une solution acétique et froide du composé.

Fines aiguilles jaunes polarisant la lumière. Il est partiellement décomposé par l'eau distillée bouillante. Il est stable en présence d'acides étendus. Il est peu soluble dans l'eau froide, mais plus soluble toutefois que le picrate de l'éther métaphénylacridique.

Chloroplatinate. — S'obtient par l'action d'une solution aqueuse et chlorhydrique de chlorure de platine sur une solution froide et faiblement acétique du composé. On recristallise dans l'acide acétique étendu.

Jolis cristaux jaune rougeâtre, d'apparence monoclinique, polarisant la lumière. Il est peu soluble dans l'eau froide, l'eau distillée bouillante le décompose; il est stable en présence d'acides.

Analyse : 0^{gr},1144 de chloroplatinate ont donné à la calcination 0^{gr},0235 de platine — soit en centièmes, trouvé : Pt, 20.54 — calculé pour $PtCl^4.2(C^{19}H^{13}ON.HCl)$: Pt, 20.45.

Chloraurate. — Par l'action d'une solution aqueuse et chlorhydrique de chlorure d'or sur une solution faiblement acétique du composé. On recristallise dans l'acide chlorhydrique étendu.

Cristaux jaunes, d'apparence monoclinique et polarisant la lumière. L'eau distillée bouillante les décompose, ils sont stables en présence d'acides.

Analyse : 0^{gr},3275 de chloraurate ont donné à la calcination

0gr,1070 d'or — soit en centièmes, trouvé : Au, 32.67 — calculé pour $AuCl^3.C^{19}H^{13}ON.HCl$: Au, 32.25

M$_2$-9-paraoxyphénylacridine-sulfonate de sodium. — 1 gr. d'oxyacridine est dissout dans 20 gr. d'acide sulfurique concentré ($d = 1,84$). On abandonne 24 heures à la température ordinaire. On neutralise ensuite par 60 gr. de carbonate de soude cristallisé et pulvérisé; on évapore à sec et on épuise par l'alcool bouillant. Le sulfonate cristallise par refroidissement.

Ecailles cristallines à reflets rosés. Le sulfonate chauffé se décompose sans fondre à haute température. Il est soluble dans l'eau, l'alcool méthylique, l'alcool éthylique et l'éther. Il est soluble dans les acides forts et dans l'acide acétique.

Analyse : 0gr,1911 de matière ont donné 0gr,0407 de sulfate de soude — soit en centièmes, trouvé : Na, 6.91 — calculé pour $C^{19}H^{12}ON.SO^3Na$: Na, 6.97.

L'on voit, par ce qui précède, que l'acide paraoxybenzoïque donne bien naissance à la paraoxyphénylacridine. Il est assez intéressant de noter que, tandis que les acides ortho- et paraoxybenzoïques mis en présence de diphénylamine et de chlorure de zinc donnent naissance au composé hydroxylé, avec l'acide métaoxybenzoïque, c'est l'éther phénylacridique qui se produit.

On pourrait objecter que cette différence provient de la température assez élevée (250°) à laquelle nous avons opéré avec l'acide méta, tandis qu'avec les acides ortho et para nous avons opéré respectivement à 175 et 210°.

Il n'en est cependant rien, car, opérant avec l'acide paraoxybenzoïque à 250-260°, nous avons obtenu, avec les mêmes rendements, la paraoxyphénylacridine.

C'est donc uniquement la position du groupement hydroxyle dans la molécule qui influe sur la nature de la réaction. On connaît d'ailleurs de très nombreux cas où les dérivés méta agissent autrement que les dérivés ortho et para correspondants.

Pouvoir colorant. — Nous avons étudié à ce point de vue les trois composés que nous avons préparés.

Les solutions dans l'acide acétique sont dépourvues de propriétés colorantes. Il n'en est pas de même des solutions dans les acides minéraux : sulfurique, chlorhydrique et nitrique, ainsi que des solutions neutres et acides du sulfonate de sodium de la paraoxyphénylacridine.

Ces solutions teignent fortement en jaune la laine et le coton tannés. Elles teignent également la soie et le cuir.

Les substitutions hydroxylées dans le noyau phényle méso de la phénylacridine donnent donc parfaitement naissance à des matières colorantes.

Le groupement NH^2 agirait-il autrement? C'est peu probable et il faut croire que : ou bien le composé isolé par Hess et Berthsen (1), et qu'ils ont cru dépourvu de propriétés colorantes, n'est pas réellement la M_e-9-para-aminophénylacridine; ou bien que la petite quantité de corps dont ils disposaient ne leur a pas permis une étude complète du pouvoir colorant (voir début de ce mémoire).

(Laboratoire de chimie générale de l'Université libre de Bruxelles.)

N° 208. — Dosage volumétrique du bleu de méthylène; par MM. L. PELET et V. GARUTI.

La valeur des matières colorantes est généralement déterminée par des méthodes purement physiques, teinture ou colorimètre; on a cependant recommandé pour l'analyse de quelques-unes d'entr'elles des méthodes chimiques. Parmi celles-ci nous remarquons quelques méthodes fondées sur la précipitation des matières colorantes, ce sont : le dosage du bleu de nuit par précipitation au moyen du jaune naphtol S. proposé par Rawson (*Journal Soc. Dyers et Color.*, 1888, p. 82), le dosage des matières colorantes basiques (fuchsine) par formation d'une laque très peu soluble au moyen d'une solution de tanin et de sels d'antimoine (Ullmann, *Chem. Zeit.*, 1899, p. 1614). Ce dernier procédé ne donne que des résultats très médiocres ainsi que l'a démontré Heinemann dans une étude critique (*Chem. Zeit.*, 1900, p. 58). Dans une étude très complète sur l'analyse qualitative et quantitative des matières colorantes, Seyewetz a généralisé nos connaissances dans ce domaine en montrant qu'un grand nombre de matières colorantes acides précipitent la plupart des matières colorantes basiques, et que le précipité formé possède une constitution définie (*Revue mat. color.*, 1901, p. 44). En appliquant ces données au cas de la fuchsine, Seyewetz a montré que l'on pouvait doser gravimétriquement les matières colorantes dans tous les cas où le précipité formé possédait une constitution définie.

Nous basant sur ces travaux, nous avons cherché à établir une méthode rapide de dosage volumétrique des matières colorantes, en procédant comme suit, dans le cas du bleu de méthylène.

(1) *D. ch. G.*, t. **18**, p. 689.

Le bleu de méthylène à doser, ainsi que les matières colorantes acides servant à la précipitation, sont dissoutes dans l'eau distillée, de façon à former une solution à 1-2 0/00. L'alcool ne peut être employé en aucun cas, ce liquide possédant la propriété de dissoudre la combinaison formée par l'union de la matière colorante basique au colorant acide.

Nous avons ensuite cherché parmi les matières colorantes acides celles qui possédaient la propriété de former les précipités les plus insolubles avec le bleu de méthylène; parmi les colorants acides remplissant cette condition, nous n'avons retenu que ceux dont la nuance était différente de celle du bleu de méthylène.

Nous avons ainsi essayé une série de colorants acides jaunes, rouges ou bruns, les seuls que nous ayons retenus sont le ponceau cristallisé, le carmin à l'état de sel sodique, l'orange pyramine et le brun coton.

Nous procédions au dosage de la façon suivante : un volume déterminé de la solution de bleu de méthylène est placé dans un vase à précipiter et on ajoute peu à peu la solution du colorant acide. Pour suivre la réaction et en déterminer la fin, on prélève avec une baguette de verre une goutte du liquide que l'on place sur une feuille de papier à filtrer. Dans cet essai à la touche, nous obtenions une tache de grandeur variable, au centre de laquelle nous reconnaissions facilement le précipité; tout autour de ce dernier, formant un liseré coloré, apparaissait la couleur de la matière colorante qui dominait dans la solution. Dans le cas qui nous occupe, nous ajoutions du colorant acide tant que le liseré était coloré en bleu, et l'opération était considérée comme terminée lorsqu'on voyait apparaître la nuance due à la présence du colorant acide.

Ce dosage était répété avec des quantités variables de solutions de bleu de méthylène afin de nous assurer que la quantité de colorant acide employée était proportionnelle à la quantité de bleu de méthylène, comme contrôle nous procédions au dosage inverse en plaçant le colorant acide dans le vase à précipiter et nous ajoutions lentement la solution de bleu de méthylène jusqu'au moment où la coloration bleue apparaissait par l'essai à la touche.

Nous considérions l'un ou l'autre dosage comme exact, lorsque soit par l'une ou l'autre façon de procédé, nous obtenions des résultats concordants, c'est ainsi que parmi le très grand nombre de colorants acides qui ont été essayés, il n'y a que les quatre produits sus-indiqués qui nous ont paru convenir et avec lesquels

nous avons dosé le bleu de méthylène avec une approximation suffisante (erreur < 3 0/0).

Quelques colorants acides jaunes, spécialement les dérivés nitrés, remplissaient la plupart des conditions à réaliser, tel est le cas du jaune naphtol S dont la nuance est fort différente de celle du bleu de méthylène et dont la laque formée est caractéristique par son insolubilité, mais le dosage avec ce produit était rendu impossible, par ce qu'il était très difficile sinon impossible de distinguer le moment où apparaissait ou disparaissait la teinte jaunâtre du jaune naphtol en faible excès.

Les colorants acides (ponceau cristallisé, carmin, orange pyramine et brun coton) ont été tout d'abord employés au dosage d'une solution de bleu de méthylène pure, puis nous avons procédé au dosage d'échantillons de bleu de méthylène du commerce.

Les trois échantillons de bleu de méthylène que nous possédions contenaient :

Marque.	H^2O.	Cendres pesées comme ZnO.	Cendres calculées comme $ZnCl^2$.	Matière organique par différence
H	10.54 %	9.36 %	15.58 %	73.90
S.....	13.90	0	0	86.10
B	10.70	0.70	1.27	88.76

Une prise d'essai de ces divers échantillons a été pesée et dissoute dans l'eau, puis dosée successivement au moyen des quatre solutions de colorants acides; nous avons obtenu les résultats suivants :

	Dosé par la solution de :				
Marque.	Ponceau.	Carmin.	Orange pyramine.	Brun coton.	Moyenne.
H	64.0 %	65.1 %	62.8 %	64.3 %	64.1 %
S.....	59.1	57.5	58.6	60.2	58.8
B	80.0	80.0	82.5	81.1	80.9

L'écart maximum entre les différents dosages est de 2.3 0 0 pour la marque H.; de 2.7 pour la marque S. et de 2.5 0/0 pour la marque B. D'après notre expérience, nous considérons la méthode de dosage du bleu de méthylène avec le ponceau cristallisé comme la plus exacte, la plus sûre et la plus facile, les résultats que nous avons obtenus le confirment.

Afin de contrôler notre procédé, nous avons fait peser des quantités quelconques de bleu de méthylène et connaissant la teneur

en cendres et eau, nous avons déterminé la quantité pesée par dosage volumétrique :

	N° 1.	Différence p. 100.	N° 2.	Différence p. 100.
	gr		gr	
Quantité pesée.....	0,684	»	0,705	»
Quantité trouvé avec :				
Ponceau cristallisé.....	0,688	+0,004	0,699	—0,006
Carmin.....	0,684	0,000	0,687	—0,018
Orange pyramine.....	0,677	—0,007	0,703	—0,002
Brun coton.....	0,668	—0,017	0,699	—0,006

Nous devons ajouter que le ponceau cristallisé et le bleu de méthylène se combinent dans le rapport de 2 mol. de bleu pour 1 mol. de ponceau formant un composé défini, correspondant à la formule $C^{52}H^{50}N^8S^4O^7$.

En dosant le ponceau au moyen du bleu de méthylène, on constate que la précipitation ne commence à se produire que lorsqu'on a ajouté la moitié du bleu de méthylène nécessaire à la précipitation complète, c'est-à-dire lorsque la deuxième molécule de bleu de méthylène entre en réaction.

Le carmin et le bleu de méthylène se combinent molécule à molécule pour former probablement le composé correspondant à la formule $C^{33}H^{36}N^3SO^{10}$.

L'orange pyramine et le brun coton que nous possédions n'étaient pas purs et il ne nous a pas été possible de les purifier, dans les dosages que nous indiquons nous n'avons donc pas déterminé le rapport moléculaire entre ces deux colorants acides et le bleu de méthylène.

(Université de Lausanne, labor. de chimie industr.)

N° 209. — Sur quelques substances contenues dans les lichens à Orseille; par M. RONCERAY.

Pendant le cours des recherches faites au laboratoire de matière médicale de l'Ecole supérieure de pharmacie, nous avons été amené, incidemment, à nous occuper de l'étude chimique des lichens à Orseille. Ce travail était à l'impression, lorsque nous avons eu connaissance des recherches de M. Juillard (1) sur le même sujet; ce sont nos résultats que nous exposerons ici.

Préparation de l'acide lécanorique. — Nous avons essayé successivement la méthode de Stenhouse par la chaux, la méthode de

(1) JUILLARD, Sur l'érythrine (*Bull. Soc. chim.*, 1904, t. 31, p. 610).

Hesse par l'éther, il vaut mieux, à notre avis, employer la méthode suivante :

Les lichens sont traités par l'alcool à 95° chaud; la liqueur verte obtenue est traitée tiède par le noir animal pendant 1/4 d'heure, filtrée, puis additionnée d'eau distillée; l'acide lécanorique se précipite à l'état gélatineux, mélangé d'acide roccellique. On reprend ce précipité par un lait de chaux qui dissout seulement l'acide lécanorique; on filtre. La liqueur est additionnée de HCl jusqu'à réaction acide, l'acide lécanorique précipité est recueilli sur un filtre; on le redissout dans l'alcool à 60° bouillant, il se dépose par refroidissement de longues aiguilles prismatiques.

Préparation de l'érythrine. — Les préparations de l'érythrine indiquées jusqu'ici ne permettaient pas d'obtenir facilement cette substance. Si en effet, le procédé de Schunck la donnait pure, c'était en petite quantité; quant au procédé de Heeren, modifié par Stenhouse, puis par Hesse, il la donnait en grande abondance mais mélangée d'une impureté dont il est à peu près impossible de se débarrasser d'après Stenhouse lui-même.

C'est pourquoi nous avons cherché une méthode permettant de préparer l'érythrine pure en abondance. Nous allions la publier lorsque M. Juillard fit connaître une préparation permettant, dit-il, de l'obtenir facilement cristallisée, et, consistant à traiter à froid les lichens préalablement lavés à l'éther, par un dissolvant tel que : l'alcool, l'acétone, ou encore par l'acide acétique. M. Juillard ne donne pas davantage de détails, aussi exposons-nous notre procédé qui, au surplus, n'a de ressemblance avec le sien que par l'emploi d'acide acétique; encore, l'employons-nous chaud et dilué au 1/5, sans le lavage préalable par l'éther.

Les lichens sont traités à l'ébullition par une solution d'acide acétique au 1/5. Le liquide, filtré bouillant, laisse déposer par refroidissement, des cristaux microscopiques. Ces cristaux, essorés à la trompe, donnent une masse colorée en vert par la chlorophylle. Pour purifier le produit, on le dissout dans l'alcool absolu chaud; la liqueur filtrée, de couleur verte, est additionnée de chloroforme jusqu'à commencement de trouble. L'érythrine ne tarde pas à se déposer sous forme de cristaux: on décante la liqueur verte qui a retenu la chlorophylle, et le résidu est essoré à la trompe. Enfin ce résidu essoré est redissous dans l'alcool à 60° bouillant: par refroidissement, on obtient des aiguilles prismatiques que l'on essore et qu'on sèche.

Points de fusion de l'érythrine et de l'acide lécanorique. — L'érythrine obtenue par le procédé que nous venons d'indiquer, est

desséchée à 100° jusqu'à poids constant, possède un point de fusion différent de ceux indiqués par les auteurs; les uns, en effet, indiquent 139°, Hesse 148°, M. Juillard 148°, tandis que nous avons trouvé 164°. Ces différents chimistes n'indiquent pas le mode opératoire suivi par eux; nous avons remarqué qu'au-dessus de 100° l'érythrine se décompose lentement, de sorte qu'il nous a été impossible de prendre le point de fusion en chauffant graduellement. Aussi, avons-nous employé le bloc Maquenne en observant les précautions indiquées par cet auteur, et nous avons trouvé 164° comme point de fusion instantanée.

Nous avons été amené de même à rectifier le point de fusion de l'acide lécanorique. Hesse donne 166°, d'autres chimistes 154°. Cette substance se décomposant lentement au-dessus de 100°, nous avons pris son point de fusion au bloc Maquenne, après l'avoir desséché à 100° jusqu'à poids constant, nous avons ainsi trouvé 201° comme point de fusion instantanée.

Nature de la substance chromogène contenue dans les principaux lichens à Orseille.

Les chimistes qui ont étudié la question, n'ont pas toujours déterminé avec exactitude l'espèce botanique des lichens qu'ils étudiaient; il s'en est suivi de nombreuses contradictions dans les résultats, les uns trouvant de l'acide lécanorique dans un lichen, d'autres y trouvant de l'érythrine.

Et, maintenant encore, on n'est pas complètement fixé sur la nature des substances chromogènes contenues dans les principaux lichens à Orseille. Nous avons donc été conduit à reprendre la question en ayant soin de déterminer d'une façon exacte chacun de nos lichens. Nous avons ainsi confirmé les recherches de Hesse (1) en ce qui concerne la présence de l'érythrine dans le *Roccella Montagnei* Bél., de l'acide lécanorique dans le *R. tinctoria* DC.; pour le *Dendrographa leucophæa* Darbish, nous y avons déterminé la présence de l'érythrine, qu'on n'y avait pas encore signalée.

Roccella tinctoria DC. — Nous avons soumis le *R. tinctoria* DC au traitement indiqué plus haut pour obtenir l'acide lécanorique pur. Le produit obtenu se présente sous forme de longues aiguilles très flexibles. Nous nous sommes assuré de la pureté de cette

(1) O. Hesse, Beitrage zur Kenntniss der Flecht., und ihrer charakteristischen Bestandtheile (*Journ. f. prakt. Ch.*, 1898, t. 57, p. 257 et 264).

substance par la méthode des dissolutions fractionnées de la façon suivante :

Nous avons choisi l'acétone comme dissolvant.

Un grand excès du produit a été traité par l'acétone à chaud, la dissolution obtenue a été décantée et exposée au refroidissement.

Le résidu essoré a été traité de la même façon, on a obtenu ainsi une seconde dissolution qui a été mise dans les mêmes conditions que la première.

Enfin sur le résidu on a fait une nouvelle opération semblable, et la 3e solution a été mise dans les mêmes conditions que les deux autres.

On a laissé les solutions prendre la température du laboratoire, soit 13°,5. Une partie du produit s'était séparée et nous étions sûr ainsi d'avoir 3 solutions saturées exactement à cette température.

On a prélevé alors 5 cc. de chacune de ces solutions saturées, ces prélèvements ont été évaporés séparément dans 3 vases tarés. On a desséché ensuite à 100° jusqu'à poids constant puis pesé. Les poids des résidus ont été les suivants :

	gr
1re capsule.....	0,3508
2e —	0,3526
3e —	0,3516

Dans les trois cas la solubilité est la même, on peut donc en conclure la pureté probable du produit.

Il présente d'ailleurs les propriétés générales de l'acide lécanorique.

Il est très hygroscopique.

Il est insoluble dans l'eau froide, soluble dans l'alcool, l'éther l'eau bouillante, l'acétone qui en dissout 7 0/0 à 13°,5 d'après nos expériences.

Il se dissout dans les solutions alcalines et en est précipité par les acides à l'état gélatineux.

Il donne une coloration rouge fugitive avec les hypochlorites, violacée avec le perchlorure de fer.

Traité par l'eau de baryte à l'ébullition, il donne de l'orcine que nous avons caractérisée par ses propriétés générales.

Enfin le produit étant desséché à 100° nous avons soumis 0gr,121 à la combustion et obtenu les résultats suivants :

$$H^2O = 0,1678; \qquad CO^2 = 0,9121.$$

ce qui donne pour 100 gr. de substance :

$$H = 4,52; \qquad C = 60,37.$$

Les chiffres théoriques pour la formule $C^{16}H^{14}O^6$ sont :

$$H = 4,40; \qquad C = 60,37.$$

Le *Roccella tinctoria* DC. contient donc de l'acide lécanorique.

Roccella Montagnei Bél. — Le lichen a été traité par la méthode que nous avons donnée plus haut pour l'obtention de l'érythrine pure.

Le produit obtenu se présente sous forme d'une masse blanche, légère, soyeuse, présentant les propriétés suivantes :

Il est soluble dans l'alcool, l'acétone, dans l'eau bouillante, d'où il se précipite par refroidissement; peu soluble dans l'éther et le chloroforme; soluble dans les alcalis, d'où il est précipité par les acides en très léger excès.

Il donne une coloration rouge intense et fugitive avec les hypochlorites, une coloration violacée avec le perchlorure de fer.

Enfin, la substance primitive, soumise à l'analyse, nous a donné les résultats suivants :

Poids de substance..... $0^{gr},2536$

$$H^2O = 0,1282; \qquad CO^2 = 0,5278.$$

Ce qui donne pour 100 gr. :

$$H = 5,36; \qquad C = 56,78.$$

Les chiffres théoriques pour la formule $C^{20}H^{22}O^{10}$ sont pour 100 :

$$H = 5,21; \qquad C = 56.87.$$

Il existe donc bien de l'érythrine dans le *R. Montagnei* Bél.

Dendrographa leucophæa Darbish. — Nous avons caractérisé l'érythrine de la même façon que précédemment.

Présence de l'orcine libre dans les principaux lichens à Orseille.

La présence de l'orcine libre n'a été signalée jusqu'ici que dans certains *Pertusaria*. Nous avons été conduit à supposer sa présence dans le *R tinctoria* Ach., le *R. Montagnei* Bél., le *Dendrographa leucophæa* Darbish. Nous avons pu montrer qu'elle y existe en effet, en petite quantité c'est vrai, mais cependant en quantité suffisante pour intervenir d'une façon appréciable dans la préparation de l'orseille, et la faire considérer sous un jour particulier, quand à son origine et à ses transformations dans la plante.

Nous avons démontré que cette substance se trouve surtout

dans les apothécies, spermogonies et sorédies, mais surtout dans les apothécies. Nous mettrons cette observation à profit, en choisissant des rameaux fructifiés abondamment.

Tout d'abord, il est nécessaire de donner quelques détails sur le choix du procédé d'extraction. Il ne faut pas oublier, en effet, que nous sommes en présence d'érythrine ou d'acide lécanorique, tous deux assez facilement dédoublables en acide orsellique, puis orcine. On ne pourra donc employer un dissolvant de l'orcine ayant une action décomposante sur ces éthers chromogènes.

L'alcool à l'ébullition ne pourra être employé. L'alcool froid pourrait l'être à la rigueur, mais il présente l'inconvénient de dissoudre les éthers chromogènes en grande quantité.

L'eau bouillante ou froide ne peut servir davantage.

Nous nous sommes arrêté à l'éther qui dissout facilement l'orcine et ne décompose pas les éthers chromogènes, ainsi que nous nous en sommes assuré.

400 gr. de *R. Montagnei* Bél. ont été passés au moulin, la poudre spongieuse obtenue a été épuisée à l'éther par macérations successives de 24 heures. Les liqueurs obtenues présentaient une coloration verte, due à la chlorophylle, on les a traitées par le noir animal, qui a enlevé cette dernière et laissé une teinte jaune. Le résidu de l'évaporation de cette liqueur a été séché, pulvérisé et trituré avec une petite quantité d'eau froide; on élimine par ce dissolvant l'acide roccellique et les éthers chromogènes. La liqueur filtrée présente une saveur sucrée, légèrement amère, premier indice de la présence de l'orcine, elle a été évaporée dans le vide sulfurique. Le résidu sirupeux, jaunâtre, ne cristallise pas facilement de lui-même, mais une parcelle d'orcine détermine une cristallisation abondante en aiguilles radiées.

Ces cristaux ont été purifiés par cristallisation dans le chloroforme.

Nous avons reconnu, au produit ainsi obtenu, toutes les propriétés de l'orcine. Par suite, l'orcine existe donc à l'état libre dans le *R. Montagnei* Bél., nous avons constaté de même sa présence dans le *R. tinctoria* DC. et le *Dendrographa leucophæa* Darbish.

Mode de formation de l'acide lécanorique et de l'érythrine dans les lichens.

Pour bien se figurer cette formation, nous rappellerons les deux faits suivants :

1° Certaines algues produisent de l'érythrite, et c'est justement chez l'une d'elles que Lamy (1) l'a découverte (Physcite);

2° Nous avons montré ailleurs (2) que l'orcine libre se trouve répandue dans le champignon de certains lichens à Orseille (*R. tinctoria* DC., *R. Montagnei* Bél., *Dendrographa leucophæa* Darbish), et qu'elle est produite exclusivement par lui.

Considérons dès lors, ce qui se passe chez le *R. tinctoria* DC.

L'algue n'y produit pas d'érythrite, l'orcine fournie par le champignon est transformée en acide lécanorique et rejetée au dehors.

Chez le *Roccella Montagnei* Bél., l'algue, qui est *d'une espèce différente* de celle du *R. tinctoria* DC., produit de l'érythrite, cette érythrite se combine à l'acide lécanorique formé comme plus haut, au moment de sa naissance, et c'est du lécanorate d'érythrite ou érythrine qui se trouve rejeté au dehors.

Ainsi s'explique la présence d'acide lécanorique dans certains lichens, d'érythrine dans d'autres.

De plus cela nous permet d'apporter un nouvel argument en faveur d'une idée récente sur la constitution de l'érythrine. La formule de De Luynes, d'après laquelle l'érythrine serait de l'éther diorsellique de l'érythrite, ne permet pas d'expliquer toutes les réactions de ce corps. C'est ce qui a conduit Hesse d'une part, M. Juillard de l'autre, à en donner un autre schéma.

En particulier Hesse (3) en a fait un lécanorate d'érythrite. Or, d'après le mode de formation que nous venons d'expliquer, cette façon de voir serait très rationnelle.

En résumé : 1° Nous donnons une méthode pratique de préparation de l'érythrine pure;

2° Les chiffres donnés jusqu'ici comme points de fusion de l'érythrine et de l'acide lécanorique étaient gravement inexacts, nous les avons rectifiés;

3° Il existe de l'acide lécanorique dans le *Roccella tinctoria* DC., de l'érythrine dans le *R. Montagnei* Bél. et le *Dendrographa leucophæa* Darbish;

4° Il existe de l'orcine libre dans les trois lichens précédents.

(1) Lamy, Mémoire sur deux composés organiques nouveaux (*Ann. Chim. Phys.* 3e série, 1852, p. 33).

(2) Ronceray, Contribution à l'étude des lichens à Orseille (*Thèse de pharmacie*, 1904, p. 56).

(3) O. Hesse, *loc. cit.*, 1898, t. 57, p. 257.

N° 210. — De la présence de l'hydroquinone dans le poirier (1) ; par MM. G. RIVIÈRE et G. BAILHACHE.

Depuis que Wœhler a découvert l'*hydroquinone* dans les produits de la distillation sèche de l'acide quinique, ce corps a été isolé parmi les composés qui se forment en distillant dans les mêmes conditions divers extraits de plantes telles que : le Rhododendron ferrugineux et l'*Arctostaphylos uva ursi*.

On l'a obtenu ainsi par décomposition ignée, en provoquant le dédoublement de corps capables de l'engendrer, comme c'est le cas de l'acide quinique, des quinates et de l'arbutine.

On obtient d'ailleurs de la quinone en distillant avec du bioxyde de manganèse et de l'acide sulfurique les extraits d'un grand nombre de végétaux, tels que : *Hedera helix*, *Ligustrum vulgare*, *Fraxinus excelsior*, etc.

Mais aucun chimiste, à notre connaissance, n'a isolé, en nature, de l'hydroquinone d'un végétal quelconque, et n'en a démontré l'existence dans une plante vivante. Or, nous nous proposons, dans cette note, de prouver sa présence dans les différentes variétés du poirier commun, *Pyrus communis*.

Au mois de mars de l'année 1903, nous avions récolté un certain nombre d'yeux de poirier (bourgeons de botanistes) que nous avions mis à macérer dans l'éther, dans l'intention d'étudier la matière visqueuse qui recouvre leurs écailles.

La solution évaporée abandonne une matière cireuse qui, légèrement chauffée entre deux lames de verre, nous donna quelques rares cristaux transparents, qui se sublimèrent sur la lame supérieure. La quantité qu'on en pouvait obtenir ainsi était trop faible pour en entreprendre immédiatement l'étude, aussi continuâmes-nous nos observations en traitant « toujours par l'éther » les bourgeons foliés à mesure qu'ils se développaient.

Nous ne tardâmes pas à nous apercevoir que la proportion de matière cristallisée, que nous en pouvions extraire, augmentait considérablement au fur et à mesure des progrès de la végétation.

Nous en eûmes bientôt une quantité suffisante pour en préciser les caractères et notre surprise fut grande en constatant qu'ils se rapportaient à l'*hydroquinone*.

Avions-nous affaire à un produit de décomposition ignée ou ce corps préexistait-il dans la plante? Nous entreprimes alors une

(1) Communication faite à l'Académie des sciences (séance du 4 juillet 1904

série d'essais pour éclaircir cette question et, après quelques tâtonnements, nous nous arrêtâmes au procédé suivant qui nous paraît élucider complètement ce point important.

On introduit une certaine quantité de bourgeons foliés dans de grands flacons de 10 litres remplis d'alcool à 95°, et on abandonne le tout à une digestion froide pendant plusieurs jours.

L'alcool fortement coloré en vert est distillé au bain-marie jusqu'à son élimination complète, puis la liqueur sirupeuse est reprise par l'eau bouillante et filtrée; on élimine ainsi une partie de la chlorophylle et la totalité des matières résineuses. Le liquide est ensuite additionné d'éther et laissé 48 heures en contact; on prend soin d'agiter fréquemment.

La solution éthérée abandonne par simple évaporation un magma de cristaux d'hydroquinone encore impure et très colorée.

Ce magma, repris par l'eau, est additionné de quelques centimètres cubes d'acétate de plomb, ou mieux broyé avec une petite quantité d'oxyde de plomb, récemment précipité, et le tout est jeté sur un filtre.

La liqueur filtrée, débarrassée du plomb par l'hydrogène sulfuré, abandonne par évaporation au bain-marie des cristaux d'hydroquinone suffisamment purs pour offrir toutes les réactions de ce corps.

Pour l'obtenir tout à fait incolore, il suffit de la sublimer avec les précautions convenables. On en obtient ainsi de 3 à 5 gr. par kilogramme de bourgeons feuillés frais.

Le maximum de rendement correspond sensiblement au moment où la végétation est la plus active, pour décroître ensuite avec la belle saison.

L'hydroquinone ainsi préparée fond à 166°; un échantillon qui nous servait de point de comparaison fondait à 166°,5 (non corrigé) dans les conditions où nous nous sommes placés. Traitée par le perchlorure de fer, elle donne immédiatement une magnifique cristallisation caractéristique de quinhydrone. Avec le bichromate de potasse et l'acide sulfurique, on obtient de la quinone qu'on isole facilement par l'éther.

La quantité d'hydroquinone verte et de quinone obtenue dans ces deux réactions, est la même que celle que l'on obtient en opérant sur une égale quantité d'hydroquinone du commerce traitée en même temps.

Nous ne voyons donc pas la nécessité de passer en revue toutes les réactions si connues de ce corps. Cependant nous citerons l'obtention de l'hydroquinone verte, en présence de la laccase de

M. G. Bertrand, au moyen d'un courant d'air, parce que ce fait est très important relativement à ce qui nous reste à dire pour terminer cette note.

On peut être, en effet, surpris que ce corps n'ait pas été déjà signalé dans une plante aussi commune que le poirier. Nous pensons que ce fait doit être attribué à l'ignorance où l'on était de l'existence des oxydases.

En effet, l'hydroquinone disparaît très rapidement dans la plante, par suite de l'action de la laccase que celle-ci contient.

Les feuilles de poirier que l'on abandonne à elles-mêmes, pour les faire sécher, ne tardent pas à noircir, et dans cet état on n'y rencontre plus d'hydroquinone. Il en est de même bien entendu, si on les épuise d'abord par l'eau.

Pour démontrer que la réaction se passe bien ainsi, il suffit, après avoir épuisé, par l'alcool, les bourgeons foliés dont on a extrait l'hydroquinone, de les recouvrir d'eau distillée dans laquelle se diffuse, du jour au lendemain, tout l'alcool dont ils étaient saturés, puis de les faire digérer dans une seconde eau de lavage pendant quelques heures.

Le liquide soutiré donne par l'alcool un précipité floconneux qui recueilli et lavé à l'alcool, constitue une matière colloïdale.

Cette matière se colore très rapidement à l'air et prend, en se desséchant, l'aspect de l'oxyde rouge de manganèse; elle contient 0,54 0/0 d'azote et laisse après son incinération 27, 82 0/0 de cendres constituées pour la plus grande partie par du carbonate de chaux, de la potasse, des phosphates, des traces de fer et de manganèse.

Ce dernier élément s'y rencontre en très faible quantité. Nous n'en avons trouvé que 0,05 0/0 que nous avons dosé colorimétriquement, après oxydation au moyen de l'acide azotique et du bioxyde de plomb. Elle présente, en un mot, beaucoup des caractères de la laccase de M. Bertrand.

Elle bleuit très énergiquement la teinture de Gayac et l'on peut, comme nous l'avons dit plus haut, provoquer par son intermédiaire, l'oxydation de l'hydroquinone des bourgeons de poirier dont on l'a extraite.

Nous n'avons pas rencontré d'hydroquinone dans les bourgeons du pommier, mais de la phlorizine; cependant quelques réactions obtenues nous laissent penser qu'il y en a des traces.

Par contre les bourgeons du poirier ne renferment que peu de phlorizine, mais, comme nous l'avons dit, jusqu'à 5 gr. d'hydroquinone par kilogramme de bourgeons foliés.

La phlorizine semblerait donc caractériser tout particulièrement le pommier et l'hydroquinone le poirier.

Nous ne pouvons pas dans cette note, tirer toutes les déductions qui résultent de ces premières recherches, que nous nous proposons de continuer, mais on peut en conclure : 1° qu'il est d'une importance capitale pour retirer l'hydroquinone et les principes analogues des végétaux de ne pas les épuiser d'abord par l'eau, comme on le faisait souvent, mais de les traiter fraîchement récoltés par l'alcool qui, en insolubilisant les diastases, permet de les soustraire à leur action; 2° qu'il ne serait pas impossible que l'on put, en opérant ainsi, démontrer l'existence de l'hydroquinone dans plusieurs plantes; 3° que nous avons pu pour le poirier établir la présence de l'hydroquinone dans ses bourgeons et l'isoler en nature.

N° 211. — Recherches sur l'acidité végétale ; par MM. Eug. CHARABOT et Alex. HÉBERT.

L'étude de l'acidité volatile des divers organes d'une plante aux différentes époques de leur développement présente, indépendamment de l'intérêt sur lequel nous avons déjà insisté (1), intérêt relatif à la connaissance du milieu dans lequel se métamorphose la matière végétale, celui d'éclairer d'une certaine lumière les mécanismes qui président à la formation des acides organiques. A ce sujet Dehérain et Moissan (2) ont émis, en 1874, une hypothèse ingénieuse qui a été adoptée par les auteurs ayant apporté leur contribution au problème de l'acidité végétale ; tout récemment encore M. Astruc (3) l'a défendue avec de bons arguments. Elle consiste à admettre que les acides organiques se forment par oxydation ménagée des hydrates de carbone. MM. Berthelot et André (4), étudiant en particulier la formation et la distribution de l'acide oxalique, ont été conduits à envisager ce corps comme un produit de réduction incomplète de l'anhydride carbonique dans les organes chlorophylliens.

Il est donc probable que les deux processus interviennent dans la formation des acides et il y a lieu de faire connaître celui dont le rôle est prépondérant.

Lorsqu'on envisage la solution de ce problème, une difficulté se

(1) Charabot et Hébert, *Bull. Soc. chim.* (3), t. 29, p. 698.
(2) Dehérain et Moissan, *Comptes rendus*, t. 78, p. 1112.
(3) Astruc, *Thèse de doctorat ès sciences*. Paris, 1903.
(4) Berthelot, *Chimie végétale et agricole*, t. 3, p. 278.

présente en ce qui concerne les conclusions à tirer de la détermination de la richesse d'une plante en acides organiques. En admettant, en effet, que ces substances se forment principalement par oxydation, la cause même qui les engendre tend aussi à les faire disparaître en les convertissant en acide carbonique. La majeure partie des acides prend-elle naissance, au contraire, par réduction incomplète de l'acide carbonique dans les organes assimilateurs, le phénomène qui tend à produire ces corps, tend aussi à les métamorphoser en des substances possédant d'autres fonctions chimiques, la réduction devenant plus complète.

Mais si l'on étudie l'importance des acides à faibles poids moléculaires (acides volatils) dans le mélange formé par l'ensemble des acides organiques, on obtiendra des résultats plus nets, susceptibles de contribuer à la connaissance de la genèse de ces corps.

En raison de cet ensemble de considérations, nous avons déterminé : l'acidité due aux acides volatils libres au fur et à mesure de la vie végétale ; ses variations sous des influences déterminées ; enfin les acides organiques combinés aux bases, en faisant la part des acides volatils et celle des acides fixes, aussi bien à l'état soluble qu'à l'état insoluble.

I. — Les variations subies par l'acidité volatile, au fur et à mesure de la végétation, ont été étudiées notamment avec la menthe poivrée (*Mentha piperita*). Nous inscrivons dans le tableau ci-dessous les nombres fournis par le dosage des acides volatils libres, nombres exprimés en cc. de solution 1/50 normale et représentant la moyenne des résultats concordants de plusieurs opérations.

	10 mai. Hauteur des plantes 10 cc. environ. Acidité volatile p. 100 de matière		*20 juillet.* Les inflorescences apparaissent. Acidité volatile p. 100 de matière		*6 août.* Maturité complète Acidité volatile p. 100 de matière		*17 août.* La plante se dessèche Acidité volatile p. 100 de matière	
	fraîche.	sèche.	fraîche.	sèche.	fraîche.	sèche.	fraîche.	sèche.
	cc	cc	cc	cc	cc	cc	cc	cc
Racines.....	9,8	39,3	5,9	22,7	8,4	28,3	7,4	2[illegible]
Tiges.....	8,2	42,0	6,3	24,4	8,1	26,0	4,3	1[illegible]
Feuilles.....	14,0	55,3	5,8	26,0	8,0	30,2	11,5	3[illegible]
Inflorescences	»	»	4,7	15,7	5,6	22,7	5,8	1[illegible]

En examinant les résultats *rapportés à 100 parties de matière sèche*, nous constatons que *l'acidité due aux acides volatils libres est constamment maxima dans la feuille, elle est minima dans l'inflorescence jusqu'au moment où se produit la dessiccation de la plante, c'est alors dans la tige que l'acidité volatile est le plus faible*. En résumé, l'organe d'assimilation par excellence, la feuille, où s'élaborent les hydrates de carbone, est aussi le siège d'une accumulation particulièrement grande d'acides volatils libres.

L'acidité volatile varie dans le même sens dans les divers organes : elle décroît au moment de la formation des inflorescences, notamment dans la feuille, croît à l'époque de l'épanouissement des fleurs, pour diminuer finalement lorsque la plante se dessèche. Or, le quotient respiratoire $\frac{CO^2}{O}$ s'élève peu à peu jusqu'au moment de la floraison, il passe alors par un maximum et décroît ensuite ; en d'autres termes, l'oxygène est fixé avec une intensité décroissante jusqu'à la floraison et croissante ensuite. Il en résulte que les variations subies par l'acidité volatile sont de même sens que celles que subit l'assimilation de l'oxygène par les tissus.

Avec le basilic (*Ocimum basilicum*), nous avons obtenu les résultats suivants :

	19 août. Floraison complète. Acidité volatile p. 100 de matière		*10 septembre.* Maturité des graines. Acidité volatile p. 100 de matière	
	fraîche.	sèche.	fraîche.	sèche.
	cc	cc	cc	cc
Racines	6,7	25,9	6,1	17,1
Tiges	3,4	21,3	4,7	14,0
Feuilles	5,6	44,8	5,0	32,5
Inflorescences	5,9	33,0	5,7	17,0

C'est donc encore la feuille qui présente la plus forte acidité volatile rapportée à la matière sèche. Comme la menthe poivrée à la fin de la végétation, l'acidité volatile se trouve sensiblement réduite. Chez le mandarinier (*Citrus madurensis*), l'oranger (*Citrus bigaradia*), le géranium (*Pelargonium odoratissimum*), *l'acidité volatile va en diminuant depuis la feuille jusqu'à la partie centrale de la tige*. Chez l'oranger, toutefois, l'acidité volatile de

la fleur est particulièrement élevée, il en est de même en ce qui concerne les acides volatils saturés par des bases minérales. Il est probable que ce fait doit être attribué à quelque chose d'analogue à ce qui se passe chez les plantes grasses ; la fleur d'oranger étant elle-même très grasse, ses tissus opposeraient une certaine résistance à la pénétration de l'oxygène, de sorte que la fixation de cet élément, tout en demeurant suffisante pour entraîner la formation des acides, ne suffirait pas pour brûler entièrement ceux dont la destruction doit avoir lieu en premier, les acides à faibles poids moléculaires, qui sont aussi les acides volatils.

Etudions l'acidité volatile de la plante, cultivée à l'ombre, pour la comparer à celle de la plante témoin considérée au même moment

	6 août. Menthe poivrée, plante etiolée. Acidité volatile libre en cc. d'acide 1/50 normal p. 100 de matière	
	fraîche.	sèche.
	cc	cc
Racines	17,3	57,5
Tiges	6,9	32,5
Feuilles	8,5	39,3
Inflorescences (la plante n'a pas fleuri).		

On constate ce fait singulier que la racine présente une acidité volatile supérieure à celle de la feuille.

L'*acidité volatile rapportée à la matière sèche est sensiblement plus élevée dans les divers organes de la plante étiolée que dans les organes correspondants de la plante témoin.* Il en est donc de l'acidité volatile comme de l'acidité totale. La différence est surtout sensible dans la racine.

Nous avons déterminé aussi, le même jour (6 août), l'acidité volatile de plantes privées systématiquement de leurs inflorescences au fur et à mesure de la formation de celles-ci. Voici nos résultats

	6 août. Menthe poivrée, méthodiquement privée de ses inflorescences. Acidité volatile libre p. 100 de matière.	
	fraîche.	sèche.
	cc	cc
Racines	6,2	20,7
Tiges	5,2	18,5
Feuilles	10,0	34,2

Tandis que du 20 juillet, date de l'apparition des inflorescences, au 6 août, la proportion des acides volatils libres rapportée à la matière sèche s'est accrue dans tous les organes de la plante témoin, cette proportion a diminué dans les racines et les tiges de la plante systématiquement privée de ses inflorescences, pour augmenter au contraire d'une façon particulièrement sensible dans la feuille.

II. — Mais, indépendamment des acides volatils libres, il existe, chez la plante, des acides volatils combinés avec les bases, et ces derniers en proportion plus notable que les premiers. Nous les avons dosés séparément dans la matière sèche soluble et dans la matière sèche insoluble, en employant le mode opératoire dont voici la description :

Après avoir convenablement divisé la matière sèche, on l'épuise complètement au moyen de l'eau dans un appareil Soxhlet. En opérant sur 10 gr. de matière on amène le volume de la liqueur à 200 cc. et l'on dose les acides volatils combinés sur 100 cc. de cette solution, ce qui correspond à 5 gr. de matière sèche. Pour cela on distille avec un excès (25 cc.) d'acide phosphorique sirupeux à 65 0/0 dans l'appareil Aubin et l'on recueille 50 cc. de liquide dans lequel on titre les acides au moyen d'une solution de potasse 1/50 normale en présence de la phtaléine du phénol. On multiplie par 20 le nombre trouvé. On a ainsi les acides volatils à l'état de sels solubles, exprimés en centimètres cubes de solution 1/50 normale pour 100 de matière sèche totale.

Pour doser les acides volatils contenus dans la matière insoluble, on pèse la moitié du résidu de l'épuisement de la matière sèche, ce qui correspond à 5 gr. de matière sèche totale. On ajoute 200 cc. d'eau et l'on opère comme dans le cas de la matière soluble.

Les résultats fournis par ces dosages se trouvent réunis dans le tableau suivant :

			ACIDES VOLATILS COMBINÉS aux bases, exprimés en cc. d'acide 1/50 normal p. 100 de matière sèche totale.			TOTAL des acides volatils libres et des acides volatils saturés.	ÉTAT de saturation des acides volatils. Ac. vol. saturés / Ac. vol. tot.
			Sous forme de sels solubles.	Sous forme de sels insol.	Au total.		
BASILIC.	*19 août.* Floraison complète.	Racines....	95cc	285cc	380cc	406cc	94/100
		Tiges.....	30	64	94	115	82/100
		Feuilles.....	90	114	204	249	82/100
		Inflorescences	60	124	184	217	85/100
	10 sept. Maturité des graines.	Racines.....	57	117	174	191	91/100
		Tiges.....	44	60	104	118	88/100
		Feuilles.....	102	138	240	273	88/100
		Inflorescences	58	76	134	151	89/100
MANDARINIER.	Rameaux jeunes.	Tiges.....	80	125	205	231	89/100
		Feuilles.....	100	80	81	261	69/100
	Rameaux vieux.	Tiges.....	70	110	180	194	93/100
		Feuilles.....	95	110	205	242	85/100
ORANGER.	Rameaux jeunes.	Tiges.....	105	85	190	207	92/100
		Feuilles.....	125	100	225	308	82/100
	Rameaux vieux.	Tiges.....	85	90	175	186	94/100
		Feuilles.....	120	120	240	277	87/100
	Boutons floraux.....		95	150	245	341	72/100
	Fleurs épanouies.	Entières.....	135	178	313	374	84/100
		Pétales.....	180	140	320	392	82/100
		Autres organes floraux	105	205	310	363	85/100

Comparant la feuille à la tige on voit que la première est toujours plus riche en acide volatil total que la seconde. La fleur d'oranger en renferme des proportions très notables.

Le rapport entre les acides volatils saturés et le total des acides volatils, rapport qui indique l'état de saturation de ces acides, croît dans chacun des organes; il est plus élevé dans la tige que dans la feuille.

III. — Il convenait aussi de faire connaître le total des acides, tant fixes que volatils, combinés aux bases, en déterminant l'alcalinité des cendres. Les nombres ainsi obtenus permettent, en effet, ainsi que l'on fait remarquer MM. Berthelot et André de se rendre compte de l'activité de la formation des acides dans un organe végétal.

Avec la menthe poivrée nous avons déterminé séparément l'alcalinité des *cendres solubles* et celle des *cendres insolubles;* les nombres trouvés correspondent donc, les premiers aux sels d'acides organiques dont les bases donnent des carbonates solubles (sels de potassium principalement), les seconds aux sels d'acides organiques dont les bases donnent des carbonates insolubles (sels de calcium et de magnésium notamment). Avec les autres plantes nous avons déterminé l'alcalinité des *cendres de la matière soluble* et celle des *cendres de la matière insoluble.* Quand nous avons dosé les acides volatils combinés dans la matière sèche soluble et dans la matière sèche insoluble, nous n'avons mis en œuvre que la moitié de ces deux produits; c'est sur les parts restantes que la détermination de l'alcalinité des cendres a été effectuée. Les nombres trouvés correspondent, les uns aux sels solubles, les autres aux sels insolubles d'acides organiques.

Avec la *menthe poivrée* nous avons trouvé les résultats suivants :

		POUR 100 PARTIES DE MATIÈRE SÈCHE.					
		Cendres			Alcalinité, en cc. de potasse 1/50 normale, des cendres		
		solubles.	insol.	totales.	solubles.	insol.	totales.
10 mai	Racines	5,50	3,25	8,75	2225	1350	3575
	Tiges	5,00	4,50	9,50	2825	2750	5575
	Feuilles	3,40	8,30	11,70	2100	2460	4560
20 juillet	Racines	2,80	4,40	7,20	1850	1860	3710
	Tiges	5,00	2,10	7,10	3050	1090	4140
	Feuilles	5,60	7,20	12,80	2780	4630	7410
	Inflorescences.	3,60	5,50	9,10	1460	2360	3820
6 août	Racines	3,40	7,70	11,10	1890	2110	4000
	Tiges	4,20	2,60	6,80	2570	1350	3920
	Feuilles	5,80	9,70	15,50	2380	4820	7200
	Inflorescences.	3,80	7,20	11,00	1660	2300	3960
17 août	Racines	4,00	5,10	9,10	2250	1920	4170
	Tiges	4,20	2,20	6,40	2190	1200	3390
	Feuilles	5,00	7,00	12,00	1300	6000	7300
	Inflorescences.	3,20	5,50	8,70	1180	2400	3580
Plantes étiolées (6 août).	Racines	4,00	8,00	12,00	1900	5200	7100
	Tiges	6,00	6,50	12,50	2900	3500	6400
	Feuilles	7,00	9,00	16,00	3250	7050	10300
Plantes méthodiquement privées de leurs inflorescences (6 août).	Racines	3,20	10,40	13,60	1700	2350	4050
	Tiges	4,40	2,70	7,10	2440	1300	3740
	Feuilles	5,25	8,50	13,75	2125	3100	5225

L'examen de ces nombres conduit aux conclusions ci-dessous

C'est surtout dans la tige que s'accumulent les sels provenant de la combinaison d'acides organiques et de bases dont les carbonates sont solubles (sels de potassium notamment) ; *la proportion de ces sels est au contraire minima dans les inflorescences. Dans la feuille il y a accumulation des sels des bases dont les carbonates sont insolubles* (sels de calcium et de magnésium). MM. Berthelot et André étaient arrivés, d'ailleurs, à des résultats analogues.

A l'abri de la lumière la proportion des acides organiques combinés, mesurée par l'alcalinité des cendres, s'accroît sensiblement, et l'accroissement porte surtout sur les cendres insolubles. Au contraire, *la suppression des inflorescences réduit la proportion des acides organiques combinés.* Ce dernier fait mérite d'être rapproché du suivant, observé par MM. Berthelot et André : chez les plantes à inflorescences supprimées, les hydrates

de carbone solubles disparaissent partiellement pour se transformer en ligneux.

			POUR 100 PARTIES DE MATIÈRE SÈCHE TOTALE.						
			Cendres de la matière sèche.			Alcalinité des cendres, en cc. de potasse 1/50 normale, de la matière sèche.			Ac. vol. saturé / Ac. vol. total
			sol.	insol.	totale.	sol.	insol.	totale.	
BASILIC.	*19 août.* Floraison complète.	Racines	3,57	14,28	17,85	1605	895	2500	2/100
		Tiges	0,80	1,00	1,80	2500	350	2850	3/100
		Feuilles	10,80	9,20	20,00	4600	1430	6030	3/100
		Inflorescences	6,40	4,94	11,34	2500	1000	3500	5/100
	10 sept. Maturité des graines.	Racines	2,50	6,50	9,00	1150	537	1687	1/100
		Tiges	4,20	1,20	5,40	2150	550	2700	4/100
		Feuilles	11,20	9,20	20,40	3500	2780	6280	4/100
		Inflorescences	4,14	6,34	10,48	1850	800	2650	5/100
MARJOLAINE	Rameaux jeunes.	Tiges	5,40	2,00	7,40	2750	410	3160	6/100
		Feuilles	5,80	2,40	8,20	2500	440	2940	6/100
	Rameaux vieux.	Tiges	1,60	5,80	7,40	700	300	1000	18/100
		Feuilles	5,20	6,60	11,80	2120	440	2560	8/100
ORANGER	Rameaux jeunes.	Tiges	2,20	4,60	6,80	850	600	1450	13/100
		Feuilles	5,00	6,00	11,00	1730	940	2670	8/100
	Rameaux vieux	Tiges	1,60	6,20	7,80	850	500	1350	13/100
		Feuilles	8,20	9,20	17,40	1550	300	1850	13/100
	Boutons floraux		6,80	2,80	9,60	1550	500	2050	12/100
	Fleurs épanouies.	Entières	4,25	4,90	9,15	1848	347	2195	14/100
		Pétales	4,40	3,60	8,00	2020	300	2320	14/100
		Autres organes floraux	4,20	5,80	10,00	1730	380	2110	14/100

Indiquons, enfin, les résultats de la détermination de l'alcalinité des cendres, de la matière soluble et de celle des cendres de la matière insoluble, en mettant en évidence le rapport des acides volatils saturés aux acides organiques saturés, tant fixes que volatils. Ce rapport nous permettra de nous rendre compte de l'état de dégradation du mélange des acides organiques dans les diverses parties de la plante.

Il ressort de ce tableau que *les sels d'acides organiques, tant à l'état soluble qu'à l'état insoluble, sont généralement plus abondants dans la feuille que dans les autres organes.* Mais le fait qui nous paraît le plus intéressant, en ce qui concerne la genèse des acides organiques, est le suivant : *la part des acides volatils dans le mélange des acides organiques est plus notable chez la tige que chez la feuille; elle est surtout importante chez l'inflorescence ou chez la fleur.* En d'autres termes, le mélange des acides organiques paraît être d'autant plus riche en produits à faible poids moléculaire que l'organe considéré fixe plus énergiquement l'oxygène dans ses tissus. Cette dernière conclusion apporte un argument nouveau en faveur de l'hypothèse qui consiste à admettre que les acides organiques prennent naissance notamment par oxydation de certains principes immédiats, probablement les hydrates de carbone. L'ensemble des faits établis dans ce mémoire est d'ailleurs d'accord avec cette manière de voir.

N° 212. — Nouveau réfrigérant et nouvelle colonne à distiller dans le vide ou à la pression normale; par **M. Henri VIGREUX.**

Le nouveau réfrigérant reproduit ci-contre (*fig.* 1, 2 et 3) consiste en une enveloppe et un tube intérieur.

Comme dans un réfrigérant ordinaire la circulation a lieu dans l'espace annulaire et les vapeurs sont condensées dans le tube intérieur. Ce dernier, d'environ 22 mm. de diamètre, présente intérieurement un grand nombre de pointes disposées en chicane et prises dans la masse même du verre. Ces pointes sont creuses et l'eau qui circule dans le réfrigérant y pénètre; on obtient ainsi une très grande et très puissante surface de réfrigération, car les pointes intérieures constituent un nombre considérable d'obstacles froids que doivent rencontrer les vapeurs.

Pour la distillation ordinaire, même lorsqu'ils ne sont que très peu inclinés, les réfrigérants construits sur ce dispositif ne retiennent pas de liquide intérieurement, ce que ne réalisent pas les

réfrigérants à boules ou à serpentin. Ils remplacent avantageu-

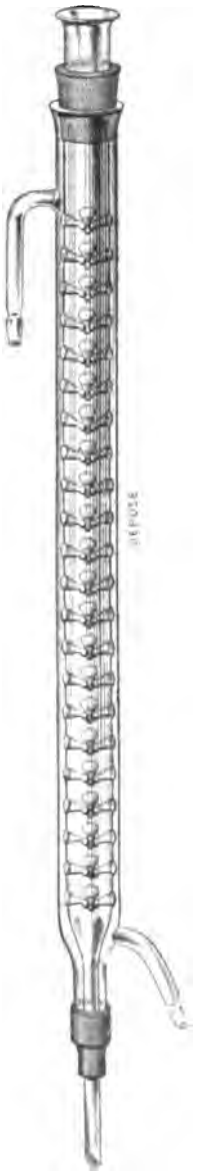


Fig. 1.

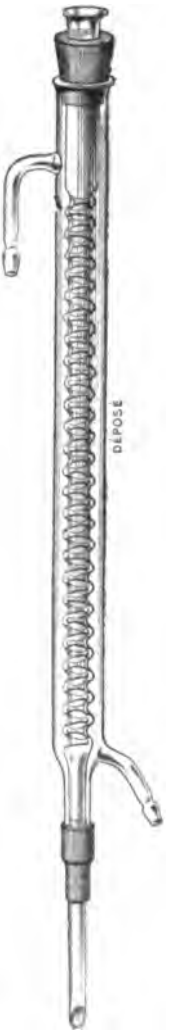


Fig. 2.

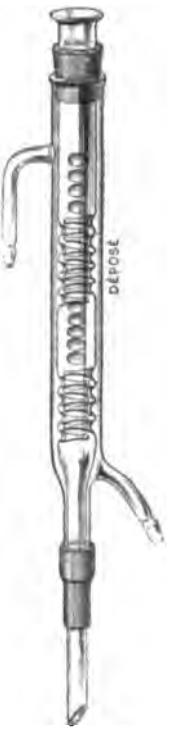


Fig. 3.

sement les réfrigérants de plomb, pour condenser l'éther ordinaire,

la ligroïne, etc., et sont très efficaces dans les entrainements à la vapeur d'eau.

Disposé à reflux, un réfrigérant de 30 cm. de longueur suffit pour arrêter les vapeurs dégagées par 500 gr. d'éther en pleine ébullition. On arrive même avec des appareils du même genre, mais spécialement construits pour cet usage, à empêcher la déperdition d'ammoniaque, d'acide chlorhydrique, etc., dans certaines opérations comme dans les hydrolyses par l'HCl étendu; après plusieurs heures d'ébullition la teneur en acide est sensiblement la même qu'au début de l'opération. On évite ainsi la nécessité de renouveler à chaque instant le réactif qui s'échappe inévitablement avec les appareils ordinaires.

La colonne à rectifier (*fig.* 4) est construite sur le même principe, mais elle ne comprend que le tube à pointes. Celles-ci sont

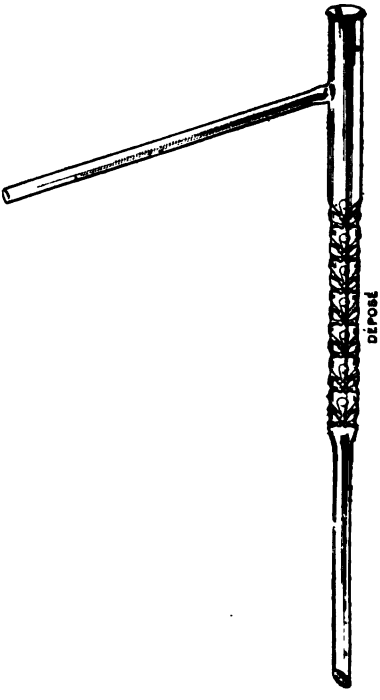


Fig. 4.

alors disposées en couronnes formant alternativement des sortes de cônes renversés et de plateaux intérieurs. Ces derniers, sur

lesquels s'arrêtent quelques gouttes de liquide, jouent le rôle des paniers en toile de platine des colonnes Lebel. Quant aux cônes renversés, ils ont pour but de ramener au centre des plateaux le liquide condensé, et d'empêcher ce dernier de redescendre tout simplement le long des parois comme il le ferait dans un tube ordinaire.

Les colonnes à distiller dans le vide (*fig.* 5) présentent des pointes et des plateaux moins rapprochés de façon à éviter l'engorgement;

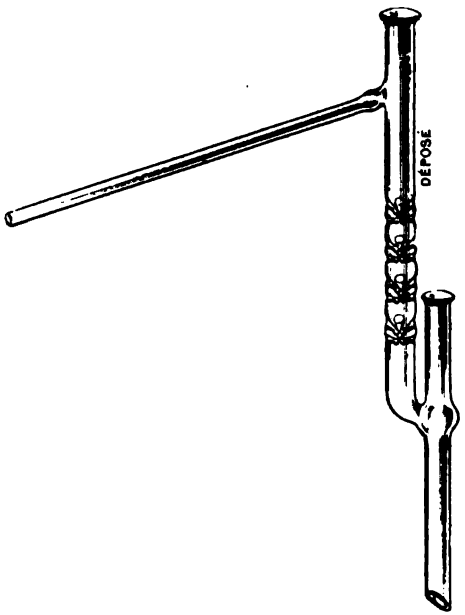


Fig. 5.

de plus elles sont munies d'une tubulure latérale destinée à l'introduction du tube capillaire pour la rentrée d'air.

Tous ces rectificateurs peuvent, contrairement à la plupart des appareils existants, être rendus aussi peu volumineux qu'on le désire; aussi sont-ils susceptibles de rendre de grands services lorsqu'il s'agit de fractionner de très faibles quantités de substances.

On peut se procurer ces divers appareils chez M. Leune, à Paris, qui en a entrepris la construction.

(Laboratoire de chimie organique de la Sorbonne.)

BIBLIOGRAPHIE

Traité de Chimie minérale, publié sous la direction de **Henri MOISSAN**, membre de l'Institut. — Fascicule II du tome I (MÉTALLOÏDES) et fascicule II du tome III (MÉTAUX). **Paris**, Masson et Cie, éditeurs.

Les tomes I et III de la *Chimie minérale* de **M. Moissan** viennent d'être complétés, à l'heure dite, par la publication des deux fascicules qui les terminent. Nous ne répéterons pas à ce sujet ce que nous avons écrit lors de l'apparition des premiers volumes; bornons-nous à signaler les divers articles qu'on trouvera dans ces nouveaux livres en les faisant suivre des noms de leurs rédacteurs.

Fascicule II du tome I : Azote, Air, Gaz de l'air (Hébert), Phosphore, Composés du phosphore (Giran); Phosphore rouge (Lemoine); Arsenic (Lebeau).

Fascicule II du tome III : Généralités sur les métaux alcalins-terreux, Radium et Radioactivité (Copaux); Terres rares (Urbain), Thorium (Étard); Glucinium (Lebeau); Magnésium (Massol); Zinc et cadmium (Giran).

Dans ces deux fascicules, on trouvera aussi exposées un certain nombre de questions industrielles rédigées par des spécialistes compétents : le Carbure de calcium (Brochet), les Phosphates (Lindet), les Mortiers (Le Chatelier), le Verre (Verneuil).

Les tomes I et III, ainsi complétés, constituent maintenant deux volumes de 857 et de 1078 pages, dans lesquels on trouvera les qualités de clarté, de précision et d'exactitude que nous signalions dans notre premier compte rendu, et qui font de l'œuvre de M. Moissan l'une des plus remarquables de l'époque actuelle.

A. HÉBERT.

5 Novembre 1904 3e série, t. XXXI-XXXII, nos 20-21

Stanford Univ. NOV 22 1904

BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

COMPRENANT

LE PROCÈS-VERBAL DES SÉANCES, LES MÉMOIRES

PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ

L'ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

PUBLIÉS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER

LA REVUE DES BREVETS, ETC.

COMMISSION D'IMPRESSION :

MM. G. ANDRÉ, V. AUGER, A. BÉHAL, G. BERTRAND, A. GAUTIER, M. HANRIOT, H. MOISSAN.

RÉDACTEURS :

MM. P. ADAM, V. AUGER, BLAISE, L. BOURGEOIS, L. BOUVEAULT, L'HOTE, COPAUX, A. CORVISY, M. DELACRE, DESGREZ, J. DUPONT, FERNBACH, FREUNDLER, HÉBERT, LAMBLING, LESPIEAU, MARQUIS, F. REVERDIN, TH. SCHNEIDER, SIMON, VALEUR, VÈZES, WAHL, ED. WILLM.

Secrétaire de la rédaction : M. BÉHAL.

Ce numéro contient :

Procès-verbaux et Mémoires..... Tome XXXI, p. 1121 à 1200
Analyse des Travaux étrangers..... Tome XXXII, p. 1073 à 1152

Le *Bulletin* paraît en deux parties : **Mémoires — Travaux étrangers**, destinées à être, en fin d'année, classées et reliées séparément. Il est servi gratuitement à tous les membres de la Société.

Les personnes étrangères à la Société peuvent s'abonner aux prix suivants :

UN AN : Paris, 30 fr. — Départements, 32 fr. — Union postale, 33 fr.

Périodicité bi-mensuelle (5 et 20 de chaque mois).

Les abonnements peuvent être pris aux bureaux de la Société, 8, rue Favart.

PARIS

MASSON ET Cie, EDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, Boulevard Saint-Germain (6e)

1904

JOURNAL DE CHIMIE PHYSIQUE

A la suite d'un arrangement passé avec l'Editeur du « Journal de Chimie physique », le prix de l'abonnement à ce recueil a été réduit de 25 fr. à 22 fr. par volume pour les Membres de la Société Chimique.

Pour être admises au bénéfice de ce prix réduit, les demandes d'abonnement doivent être adressées DIRECTEMENT à l'Administration du « Journal de Chimie physique », 4, rue du Vieux-Collège, à Genève, accompagnées d'un mandat-postal de 22 fr. et d'une bande justificative du « Bulletin de la Société Chimique » de l'année courante.

GRANDS PRIX

PARIS 1889 & 1900

DE LAIRE & Cie

92, Rue Saint-Charles, PARIS

PRODUITS DE CHIMIE ORGANIQUE

USINES

92, Rue Saint-Charles et Quai des Moulineaux, 47

(PARIS) — (ISSY)

INSTRUMENTS DE PRÉCISION EN VERRE

CONSTRUCTEUR

G. BERLEMONT, 11, rue Cujas — Paris.

Chargé des Cours du Travail du Verre à l'École de Physique et de Chimie et à la Faculté des Sciences de Paris.

INSTALLATION TECHNIQUE DE LABORATOIRES SCIENTIFIQUES ET INDUSTRIELS

SOMMAIRE DES N°s 20-21

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Pages.

[illegible] (Gabriel). Sur la composition chimique et la formule de l'adrénaline..... 1188
[illegible] (L.) et René Locquin. Préparation des éthers et des acides α-cétoniques à l'aide [illegible] éthers α-oximidés (V)..... 1142
[illegible] (L.) et René Locquin. Préparation des acides β-cétoniques α-substitués et des mo[illegible] de la série grasse (VII)..... 1153
[illegible] (L.) et René Locquin. Préparation des monoximes d'α-dicétones R-CO-C(NOH)-R' (VIII). 1159
[illegible] (L.) et René Locquin. Méthode générale de préparation des α-dicétones (X)..... 1169
[illegible] (L.) et René Locquin. Hydrogénation des éthers α-oximidés; synthèse des homo[illegible] du glycocolle et de leurs éthers..... 1176
[illegible] (L.) et René Locquin. Nouvelle synthèse de la leucine racémique..... 1180
[illegible] (H.) et Zachoder. Sur la solubilité des tartrates alcalino-terreux dans l'eau..... 1121
[illegible] (A.) et L. Bertiaux. Plomb industriel..... 1124
[illegible] (A.) et L. Bertiaux. Analyse de l'étain industriel et de ses alliages..... 1128
[illegible] (A.) et L. Bertiaux. Dosage du bismuth par électrolyse..... 1131
[illegible] (René). Sur les éthers et les acides α-cétoniques ou composés homo-pyruviques (VI)... 1147
[illegible] (René). Sur quelques nouvelles monoximes et dioximes d'α-dicétones (IX)..... 1164
[illegible] (René). Sur quelques nouvelles α-dicétones (XI)..... 1173
[illegible] et Delaud. Sur un appareil à dosage d'azote..... 1193
[illegible] (F.). Sur quelques sulfures phénoliques mixtes..... 1183
[illegible] (Ed.), L. Saudon et A. Feige. Sur la saponification de l'huile de coprah par le cyto[illegible]..... 1194
[illegible] (Georges). Sur la composition des homologues du vert de Schweinfurt..... 1138
[illegible] (Henri). Sur une cause nouvelle de dissociation du bichlorure de mercure et son [illegible] sur les propriétés antiseptiques des solutions de sublimé..... 1133

EXTRAITS DES MÉMOIRES FRANÇAIS.

[illegible] (M.). Effets chimiques de la lumière. Action de l'acide chlorhydrique sur le platine [illegible] sur l'or..... 1199
[illegible] (P.) et A. Laborde. Sur la radioactivité des gaz qui se dégagent de l'eau des sources [illegible]..... 1199
[illegible] (A.). Formation de l'hydrogène silicié SiH^4 par synthèse directe à partir des éléments. 1200
[illegible] (A.). Réduction de la silice par l'hydrogène..... 1200
[illegible] (Ch. A.) et St. Bogdan. Poids atomique de l'azote. Analyse par pesée du protoxyde d'azote. 1198
[illegible] (sir William). Émanation du radium (Exradio), ses propriétés, ses changements..... 1199

ANALYSE DES TRAVAUX ÉTRANGERS.

Chimie générale.

[illegible] (R. P. van) et C. A. Lobry de Bruyn. Sur les variations de concentration de solutions [illegible] sur la cristallisation de substances dissoutes sous l'influence de la force centrifuge..... 1078
[illegible] (C.). Cristallisation dans les systèmes à trois composants..... 1074
[illegible] (H. C.) et F. A. Getman. Sur l'existence d'hydrates dans les solutions concentrées des [illegible] et de quelques non-électrolytes..... 1079
[illegible] (V.). Sur la loi de Trouton et sur les constantes observées aux températures d'ébul[illegible]..... 1079
[illegible] (A. T.). Système ternaire, benzène, acide acétique et eau..... 1074
[illegible] de Bruyn (C. A.). Les hydrates du sulfate de nickel et l'alcool méthylique..... 1076
[illegible] de Bruyn (C. A.). Les ions transportent-ils le dissolvant au cours de l'électrolyse..... 1078
[illegible] de Bruyn (C. A.) et C. L. Jungius. Sur l'état dans lequel se trouvent les hydrates de [illegible] de nickel en solution méthylalcoolique..... 1076
[illegible] de Bruyn (C. A.) et C. L. Jungius. Sur la conductibilité électrique des hydrates de sul[illegible] de nickel en solution méthylalcoolique..... 1077
[illegible] de Bruyn (C. A.) et L. K. Wolff. L'application de la méthode optique de Tyndall per[illegible] la démonstration de la présence des molécules dans les dissolutions?..... 1078
[illegible] (A.). Sur les suspensions dans les milieux de frottement interne élevé..... 1079
[illegible] (Otto). Recherches physico-chimiques sur les amides des acides organiques (Consti[illegible] des nitrosoalkylaréthanes, des amides, et de l'anthranile; relations entre les points [illegible] des amides; analogie entre les formylamines et les nitrosamines..... 1079
[illegible] (E. S.). Les alliages d'aluminium et d'étain..... 1073
[illegible] (W.). Sur la diminution de densité qu'éprouvent certains corps à la suite d'une forte [illegible] et sur la raison probable de ce phénomène..... 1078
[illegible] (W.). Sur la décomposition de quelques sulfates acides à la suite d'une déformation [illegible]..... 1078

Chimie minérale.

[illegible] (W.). Contribution à l'étude des hydroxydes ammoniacométalliques..... 1086
[illegible] (L. M.) et W. C. Gehr. Sur l'indium..... 1085
[illegible] (C.). Sur l'oxygène rendu actif [IX]. Nouvelles études sur l'autoxydation des sels céreux. 1086
[illegible] (E.). Sur la composition et la température de l'air liquide..... 1086
[illegible] (E.) et F. Hessorn. Sur la préparation de l'oxygène liquide à l'état de pureté et sur [illegible]..... 1086

SUITE DU SOMMAIRE

Pages

GROSSMANN (H.). Sur quelques sels doubles de rubidium et de mercure bivalent.
HAUSER (O.). Sur le sulfate basique de zirconium.
HOFMANN (K. A.) et H. HIENLEMANN. Dioxychromate d'ammonium.
HOFMANN (K. A.) et F. HOSCHTLER. Sur les polysulfures cristallisés des métaux lourds.
KLASON (P.). Sur la préparation du chloroplatinite de potassium.
MULDER (E.). Expérience d'électrolyse avec une solution aqueuse de sulfate d'argent.
MULDER (E.). De l'action de l'eau oxygénée sur l'oxyde, le bioxyde, le carbonate et l'azotate d'argent.
MULDER (E.). Une nouvelle réaction sur le bioxyde argentique.
MULDER (E.). Décomposition spontanée du peroxyazotate d'argent.
MULDER (E.). Sur la formule de structure du soi-disant peroxy-azotate d'argent.
MULLER (E.). Sur la préparation électrolytique des séléniates alcalins.
NEELMEIER (W.). Sur l'action de l'iode vis-à-vis de l'azotite d'argent.
SCHENCK (R.) et E. BUCK. Sur le poids moléculaire du phosphure d'hydrogène solide.
SCHILOW (Nic.). Sur la cinétique du processus de l'oxydation par le permanganate.
WEINLAND (R. F.) et W. KNOLL. Sur les chloromolybdates et sur l'acide chloromolybdique.

Chimie organique.

ALBERDA VAN EKENSTEIN (W.) et J. J. BLANKSMA. Sur quelques hydrazones dérivées de la para-nitrophényl- et de la paradinitrodibenzylhydrazine.
APITZSCH (H.) et F. METZGER. Sur la réduction des cétones.
BLANKSMA (J. J.). Nitration du dinitroanisol symétrique.
BLANKSMA (J. J.). Nitration des oxyméthyl (éthyl)- chloro- et bromonitrobenzènes-1.2.6.
BLANKSMA (J. J.). Substitution des halogènes dans quelques corps nitrohalogénés.
BLANKSMA (J. J.). Sur la substitution dans le noyau benzénique.
BOESEKEN (J.). Contribution à la connaissance de la réaction de Friedel et Crafts.
BOURGEOIS (Ed.) et Karl PETERMANN. De l'influence du soufre et des groupes sulfurés sur l'ordre de substitution des atomes d'hydrogène dans les noyaux cycliques.
BOURGEOIS (Ed.) et Karl PETERMANN. Sur quelques dérivés sulfurés du soufre de phényle.
CHABITCHKOF (K. V.). Sur la transformation des carbures du naphte saturés en acides gras et en graisses.
DEMIANOF (N. I.). Action de la potasse sur l'iodure du triméthylènecarbinol.
DEMIANOF (N. I.). Sur l'électrolyse des acides polyméthylènecarboniques.
DEMIANOF (N. I.). Sur quelques dérivés de l'hexaméthylène.
DILTHEY (W.). Combinaisons silicoorganiques.
EGOROF (I. V.). Action du peroxyde d'azote sur les acides non saturés de la série $C^nH^{2n-2}O^2$.
ERLENMEYER jun. Sur une nouvelle isomérie des dérivés éthyléniques.
ERLENMEYER (E.). Sur la constitution des α-oxylactones.
ERLENMEYER (E.). Action de l'ammoniaque sur un mélange de deux α-oxy-acides.
ERLENMEYER (E.). Préparation et transformation de l'acide cinnamoylformique.
GYOSDOF (S.). Action de l'iodure, du bromure et du chlorure d'allyle sur l'iodure de sodium-mono-éthyle.
HARRIES (C.). Addition au mémoire sur l'oxydation par l'ozone.
HARRIES (C.) et A. S. de OSA. Sur un phénylbutylène.
HAUERS (K.) et A. TOLLENS. Sur l'hydrolyse des produits renfermant des pentosanes et sur la manière d'isoler les pentoses.
HENRY (Louis). Recherches sur les composés monocarbonés.
HENRY (Louis). Recherches sur les dérivés propyléniques.
HOLLEMANN (A. F.). Notice sur l'action de l'eau oxygénée sur les acides α-cétoniques et sur les dicétones 1.2.
JONG (A. W. K. de). Les transformations des sels de l'acide pyruvique (III).
JONG (A. W. K. de). L'action de l'acide chlorhydrique sur l'acide pyruvique (IV).
KAMPF (Ad.). Préparation de guanidines aromatiques substituées au moyen de la cyanamide.
KLAGES (August) et O. HAACK. Sur le nitrile hippurique C^6H^5-CO-NH-CH^2-CN et quelques-uns de ses dérivés de substitution.
KOSTANECKI (St. von), V. LAMPE et J. TAMBOR. Synthèse du « Isempérol ».
KREIS (Hans) et August HAFNER. Sur les glycérides mixtes, synthétiques et naturels, des acides gras.
LOB (Walther). Réactions pyrogénées au moyen du courant électrique. Chlorures de benzoïle et de benzylidène, phénylchloroforme.
LOB (Walther). Sur la connaissance du carbure trivalent.
LOBRY de BRUYN (C. A.). Corps aromatiques nitrés (XVIII). Étude comparative des trois dinitrobenzènes (V). Abrégé des résultats.
LOBRY de BRUYN (C. A.). Corps aromatiques nitrés (XIX). Action du cyanure de potassium sur
LOBRY de BRUYN (C. A.) et J. W. van GELDER. Corps aromatiques nitrés (XVII). Étude comparative des trois dinitrobenzènes (IV). Action du cyanure de potassium sur les corps aromatiques nitrés.
LOON (J. P. van). Quelques observations sur la transformation benzilique.
MANNICH (C.). Transformation de la méthylnonylcétone en son isomère l'éthylcyclohexanone.
MARKOVNIKOF (V.). Oxydation de la p-méthylcyclohexanone (II).
MARKOVNIKOF (V.) et G. STADNIKOF. Sur un heptanaphtylène et ses dérivés; continuation des heptanaphtylènes.
MENSCHUTKINE (N.). Influence des catalyseurs sur la formation des amides et des anilides.
MICHAEL (Arthur). Contributions à l'histoire de l'acide isonitrosamique.
PETRENKO-KRITCHENKO (P.) et A. KONCHINE. Influence du milieu sur la vitesse de réaction de quelques cétones avec la phénylhydrazine.
PETRENKO-KRITCHENKO (P.) et E. KESTNER. Sur la réaction des cétones avec le bisulfite de potassium.
PETRIEW (V.). Acétylation de quelques amines non saturées.

BULLETIN DE LA SOCIETE CHIMIQUE DE PARIS

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 213. — Sur la solubilité des tartrates alcalino-terreux dans l'eau; par **M. H. CANTONI** et **Mlle ZACHODER.**

C'est grâce à l'idée qui nous fut suggérée par M. le professeur Louis Duparc que nous avons entrepris la détermination du coefficient de solubilité des tartrates, racémates et bitartrates métalliques de la série RO.

Ce n'est pas seulement au point de vue pur et strict de l'analyse quantitative que la connaissance exacte de la solubilité des tartrates alcalino-terreux est d'une certaine importance, mais encore au point de vue théorique et industriel. Les résultats que l'on connaît sur la solubilité des tartrates sont assez différents. Si l'on consulte par exemple, les différents auteurs sur la solubilité du tartrate de calcium le plus connu, on se trouve en présence des résultats les plus discordants. Tandis que A. Casselman indique une solubilité de 1 partie dans 1210 parties d'eau froide, Mohr indique 1 partie dans 6265 parties d'eau.

Nous donnerons la solubilité des tartrates droits de calcium, baryum et strontium dans l'eau aux différentes températures comprises entre 0 et 60°.

Préparation des sels.

Tartrate de baryum. — Nous avons suivi la méthode indiquée par Wittstein (1). Il est préférable de neutraliser une solution d'acide tartrique par l'eau de baryte que de précipiter le chlorure de baryum par le tartrate de potasse. Nous avons aussi obtenu un sel cristallin en dissolvant le carbonate de baryum dans une solution concentrée d'acide tartrique.

1 *Wittstein reportor*, t. 57, p. 22.

Tartrate de calcium. — Même méthode.

Tartrate de strontium. — Nous avons suivi le procédé indiqué par Marignac (1). Il se prépare facilement en faisant dissoudre, à l'aide de la chaleur, du carbonate de strontium dans une dissolution d'acide tartrique. La majeure partie du sel dissous se dépose en cristaux par le refroidissement. Il faut éviter un trop grand excès d'acide tartrique pour ne pas avoir formation de tartrate acide.

Le tartrate de baryum est anhydre; celui de calcium renferme $4H^2O$ et cristallise dans le système orthorhombique. D'après l'analyse du tartrate de strontium obtenu, il renferme $3H^2O$ comme l'indique Marignac. D'après Dulk on aurait $4H^2O$.

Nous nous sommes servis pour déterminer la solubilité de ces différents sels de la méthode qui consiste à chauffer le mélange de sel et de dissolvant à une température déterminée pendant toute la durée de l'opération. L'on évite par ce procédé la sursaturation des dissolutions qui peut se produire par la méthode qui consiste à chauffer le mélange de sel et de dissolvant à une température élevée afin d'obtenir une solution saturée qu'on laisse refroidir à la température fixe pour laquelle on désire connaître le coefficient de solubilité.

Nous avons employé un appareil spécial (2) qui permet d'obtenir pendant 10 heures une température scrupuleusement constante et une agitation continuelle du mélange afin d'éviter la formation de couches saturées et plus denses séparant le sel du dissolvant.

Les résultats obtenus sont les suivants :

TABLEAU

(1) MARIGNAC, *Ann. des mines*, 1859, t. **15**, p. 280.
(2) H. CANTONI, *Ann. de Chimie anal.*, t. **9**, p. 81.

TARTRATE DE STRONTIUM $C^4H^4O^6Sr + 3H^2O$.			TARTRATE DE CALCIUM $C^4H^4O^6Ca + 4H^2O$.			TARTRATE DE BARYUM $C^4H^4O^6Ba$.		
$t°$	Sel diss. dosé par évaporation.	Moyennes.	$t°$	Sel diss. dosé par précipitation.	Moyennes.	$t°$	Sel diss. dosé par précipitation.	Moyennes.
2°	0,1216898 0,1210752	0,1213825	2°	0,0384925 0,0347821	0,0366370	2°	0,0214385 0,0210710	0,021254275
21°	0,2127389 0,2128666	0,21280275	21°	0,0477678 0,0477678	0,0477678	21°	0,0280538 0,0280538	0,0280538
22°			22°	0,0482316 0,0491229	0,0486772	22°	0,0284213	0,0284213
39°	0,3179814 0,3188518	0,3184166	39°	0,0876517 0,0876511	0,0876514	39°	0,0358942 0,0356492	0,0357717
59°	0,4785236 0,4793841	0,47885385	59°	0,1242892 0,1261143	0,1252165	59°	0,0434896 0,0444696	0,0439796

Chaque chiffre représente la moyenne des différentes prises pour une même détermination. Nous avons fait plusieurs déterminations pour chaque température.

Pour le calcium et le baryum, nous avons précipité le sel dissous dans les 100 cc. de solution, par l'oxalate d'ammonium en solution acétique pour la chaux et par l'acide sulfurique pour le baryum. L'oxyde de calcium obtenu a été chaque fois transformé en sulfate et dosé de nouveau.

Le strontium fut dosé comme tartrate par évaporation des 100 cc. de solution, dans une capsule de platine; l'on a vérifié les résultats obtenus en transformant le tartrate de strontium en sulfate par l'acide sulfurique dans la capsule même.

Le tartrate de baryum est beaucoup moins soluble que celui de calcium; il serait donc préférable d'employer dans certains cas, pour libérer l'acide tartrique d'un tartrate soluble, un sel de baryum à la place d'un sel de calcium. En outre, le sulfate de calcium que l'on forme pour éliminer l'acide du tartrate de calcium est passablement soluble dans l'eau, tandis que le baryum serait totalement éliminé par l'acide sulfurique

$$C^4H^4O^6Ba + H^2SO^4 = BaSO^4 + C^4H^6O^6.$$

Dans l'industrie de l'acide tartrique l'on précipite le tartrate

potassique par de la chaux ou du chlorure de calcium, ne pourrait-on pas, vu que le tartrate de baryum est moins soluble, remplacer la chaux par le baryte ?

Chiffres calculés.

Tartrate de strontium $C^4H^4O^6Sr + 3H^2O$.		Tartrate de calcium $C^4H^4O^6Ca + 4H^2O$.		Tartrate de baryum $C^4H^4O^6Ba$.	
	gr		gr		gr
0°.....	0,11211	0°.....	0,03652	0°.....	0,02050
5.....	0,1300	5.....	0,03750	5.....	0,02233
10.....	0,1490	10.....	0,04010	10.....	0,02419
15.....	0,1738	15.....	0,04250	15.....	0,02602
20.....	0,2001	20.....	0,04750	20.....	0,02756
25.....	0,2240	25.....	0,05250	25.....	0,02900
30.....	0,2520	30.....	0,06310	30.....	0,03152
35.....	0,2885	35.....	0,07500	35.....	0,03334
40.....	0,3280	40.....	0,08750	40.....	0,03519
45.....	0,3675	45.....	0,09940	45.....	0,03707
50.....	0,4070	50.....	0,11000	50.....	0,03887
55.....	0,4465	55.....	0,11750	55.....	0,04075
60.....	0,4860	60.....	0,12625	60.....	0,04304

Nous nous proposons de continuer ces différentes courbes de solubilité jusqu'à 100°, et d'étudier en outre la solubilité des tartrates gauches, racémates et bitartrates métalliques.

(Travail fait au laboratoire de l'Université de Genève
Directeur : M. le prof. Duparc.)

N° 214. — Plomb industriel ; par MM. A. HOLLARD et L. BERTIAUX.

Impuretés : cuivre, nickel, zinc, fer, arsenic, antimoine, argent, soufre, bismuth, étain.

On dissout 5 gr. de plomb dans l'acide nitrique étendu contenant 86 cc. d'acide nitrique à 36° B ; après l'attaque, la solution contient ainsi un excès de 80 cc. d'acide nitrique à 36° B.

On étend à 300 cc. et on dépose, avec un courant de 0,2 ampère, le plomb à l'état de peroxyde sur la toile de platine qui sert d'anode.

Cette électrolyse n'a pas pour objet l'évaluation de la teneur en plomb, car le peroxyde de plomb a entraîné, au moins en partie,

(1) Grammes de sel dissous dans 100 cc. de solution.

l'argent, le bismuth, l'antimoine; mais cette électrolyse a pour but de laisser un liquide exempt de plomb, où il sera, dès lors, facile de doser les impuretés. Lorsqu'une petite prise d'essai ne précipite plus par SO^4H^2 étendu après quelques minutes d'attente, le liquide ne contient plus de plomb ou tout au moins assez peu pour ne pas gêner le dosage des impuretés. On retire alors l'anode ; on dissout à chaud dans le bain le dépôt métallique qui a pu se former sur la spirale, puis on retire celle-ci.

Dosage du cuivre. — Le bain est additionné de 5 cc. d'acide sulfurique, puis évaporé jusqu'à ce qu'apparaissent d'abondantes fumées blanches sulfuriques. On étend d'eau après refroidissement. On ajoute 17 cc. d'acide nitrique, on complète le volume à 300 cc. et on laisse déposer le sulfate de plomb, s'il y en a, au fond du verre. Enfin, on électrolyse le cuivre. Si le cuivre déposé était taché d'arsenic, d'antimoine ou de bismuth, on dissoudrait le dépôt dans un mélange (étendu d'eau) de 10 cc. d'acide sulfurique et 20 cc. d'acide nitrique, et on réélectrolyserait, au besoin en présence de sulfate de plomb et de fer (voir Hollard et Bertiaux, *Bull. Soc. Chim.*, 1904; t. **31**, p. 900).

Dosage du nickel et du zinc. — On opère suivant les indications que nous avons données dans une note précédente (1). La présence du fer ne nuit pas au dosage du nickel. C'est seulement avant l'électrolyse du zinc que le fer est éliminé par filtration, comme nous l'avons indiqué (1).

Dosage du fer. — L'hydrate ferrique filtré et lavé est dissout dans HCl, reprécipité par NH^3, filtré, lavé, redissout dans HCl. Enfin, on dose le fer volumétriquement (méthode iodométrique) (voir Hollard, *Bull. Soc. chim.*, 1904, t. **31**, p. 960, note).

Dosage de l'arsenic et de l'antimoine. — 5 gr. de plomb en copeaux très fins sont introduits dans un ballon de 300 cc. environ avec 15 cc. d'acide sulfurique concentré. On chauffe pour attaquer; après attaque on laisse refroidir, puis on ajoute 15 gr. de sulfate ferreux. On monte l'appareil distillatoire que nous avons décrit (*Bull. Soc. chim.*, 1900; t. **23**, p. 300). On introduit par le tube à boule 150 cc. d'acide chlorhydrique, puis on distille l'arsenic qu'on dose volumétriquement. On distille ensuite l'antimoine de la façon suivante.

Le liquide qui est resté dans le ballon, et qui tient en dissolution le plomb ainsi que ses impuretés moins l'arsenic, est versé

(1) Hollard et Bertiaux, *Bull. Soc. chim.*, 1904, t. **31**, p. 102.

dans un ballon de 650 cc. dont le fond a été préalablement recouvert extérieurement d'un enduit qui lui permet de supporter une haute température (1). On introduit dans ce ballon 150 cc. de chlorure de zinc (2) ayant pour densité 2,00 ; puis on distille l'antimoine à l'état de chlorure, en faisant passer, pendant tout le temps de l'opération, un courant d'acide chlorhydrique gazeux 3. Le chlorure d'antimoine est reçu dans une fiole contenant de l'eau refroidie extérieurement par de l'eau froide. Vers la fin de la distillation, on voit passer, par le tube de dégagement, des fumées blanches; on arrête la distillation quand ces fumées blanches ont fini de passer. Le tube de sortie du ballon, au lieu d'être coudé à l'angle droit, est coudé à angle aigu, de façon à faciliter le départ des vapeurs lourdes constituées par le chlorure d'antimoine. Un fourneau à couronne (Wiesnegg) chauffe le fond du ballon uniformément, ce qui évite les soubresauts. Une feuille d'amiante, enfilée par le col et reposant sur la partie supérieure du ballon, rend la température encore plus homogène et protège le bouchon de caoutchouc contre les atteintes de la chaleur. La partie distillée est neutralisée par de l'ammoniaque, puis additionnée d'acide chlorhydrique en léger excès, enfin, traversée par un courant d'hydrogène sulfuré, qui précipite l'antimoine. Le sulfure d'antimoine est filtré, lavé avec une solution d'acide sulfhydrique, puis dissout dans un mélange de 200 cc. de NaSH spécial (voir *Bull. Soc. chim.*, 1903 ; t. **29**, p. 264) et de 40 cc. de CyK à 20 0/0. On électrolyse avec un courant de 0,1 ampère l'antimoine.

Dosage de l'argent. — 25 gr. de plomb sont dissous dans 50 cc. d'acide nitrique additionné de 50 cc. d'eau. Dans la solution chaude (90° environ) on ajoute quelques gouttes d'acide chlorhydrique et on maintient le liquide à cette température jusqu'à ce que le précipité de chlorure d'argent soit bien assemblé. On filtre le chlorure d'argent, on le lave à l'eau chaude et on le reprend par 60 cc. de cyanure de potassium à 20 0/0 ; on étend à 300 cc. et on

(1) Cet enduit s'obtient en plongeant le ballon dans une bouillie très claire de terre à four, délayée dans de l'eau tenant en suspension un peu de magnésie. Lorsqu'on a plongé le ballon dans ce liquide, on l'en retire, on le sèche et on recommence cette manipulation deux ou trois fois.

(2) C'est Ulke (*Enginer and Mining Journal*, 1898, p. 727) qui a préconisé le premier le chlorure de zinc pour la séparation de l'antimoine dans le cuivre par distillation; mais d'après la méthode qu'il indique, il ne faut pas moins de trois distillations successives pour avoir la totalité de l'antimoine.

(3) L'acide chlorhydrique gazeux est obtenu par addition continue et régulière d'acide sulfurique à la solution d'acide chlorhydrique du commerce, ces deux liquides étant exempts d'arsenic.

électrolyse avec un courant de 0,1 ampère. L'argent déposé est dissous dans de l'acide nitrique étendu, puis dosé volumétriquement au sulfocyanure.

Dosage du soufre. — On électrolyse 5 gr. de plomb en solution nitrique, comme il a été dit plus haut. Les eaux nitriques privées de plomb sont évaporées à sec avec de l'acide chlorhydrique. Des évaporations répétées avec de l'acide chlorhydrique chassent l'acide nitrique libre et combiné. On reprend finalement par de l'eau aiguisée de HCl et on précipite le soufre à l'état de sulfate de baryte.

Dosage du bismuth et de l'étain. — 10 gr. de plomb sont dissous dans de l'acide nitrique étendu. La solution est évaporée à sec au bain-marie ; on ajoute de l'eau ; on détache des parois avec une baguette de verre la croûte blanche ; on évapore de nouveau au bain-marie ; on précipite encore, avec de l'eau et on continue de la même façon trois ou quatre fois encore. Lorsque la masse desséchée sur le bain-marie ne répand plus du tout l'odeur de l'acide nitrique, on verse sur le contenu refroidi de la capsule une dissolution froide de 1 partie d'azotate d'ammoniaque dans 500 parties d'eau ; on laisse quelque temps en contact, on filtre la solution contenant le nitrate de plomb (1). On lave avec la dissolution de nitrate d'ammoniaque, mais sommairement de peur de dissoudre du bismuth. Le résidu contient, avec un reste de plomb, la totalité du bismuth qui peut être accompagné d'arsenic, d'antimoine et d'étain.

Ce résidu est dissout dans de l'acide chlorhydrique ; on précipite par un courant de H^2S le bismuth, l'étain en même temps que l'arsenic, l'antimoine et le plomb qui les accompagnent. On filtre et on lave avec une solution de H^2S, puis avec du carbonate d'ammoniaque qui dissout le sulfure d'arsenic. Les sulfures sont repris par du sulfhydrate d'ammoniaque jaune étendu qui dissout l'étain et l'antimoine. Les sulfures de plomb et de bismuth qui restent sont convertis à l'état de sulfates, et le bismuth est dosé électrolytiquement (Hollard et Bertiaux, *C. R.*, 1904 ; t. 139, p. 366). La solution de sulfhydrate contenant l'étain accompagné d'antimoine est acidulé par HCl, ce qui précipite les sulfures d'étain et d'antimoine. Ces sulfures sont dissous dans le mélange de NaSH et de CyK indiqué plus haut, à propos de l'antimoine ; le bain est débarrassé de Sb par le courant ($I = 0,1$ amp.). Les eaux-mères

(1) D'après Frésénius (*Analyse quantitative*).

sont acidulées par HCl, ce qui précipite l'étain à l'état de sulfure. Ce précipité, une fois lavé avec une solution de H^2S, est dissout dans le sulfhydrate d'ammoniaque jaune. Cette solution est ensuite évaporée au bain-marie à sec. Le résidu obtenu est attaqué par 10 gr. de chlorate de potassium en dissolution dans un excès d'acide chlorhydrique.

La solution d'étain ainsi obtenue est évaporée de nouveau à sec au bain-marie et le résidu repris par 300 cc. d'acide chlorhydrique pur ordinaire et de l'eau. On filtre cette nouvelle solution et on y fait dissoudre 30 gr. d'oxalate d'ammoniaque pur; enfin, on l'électrolyse après l'avoir étendue à 300 cc. et l'avoir chauffé à 90° environ. La température du bain sera maintenue de 40 à 60° pendant tout le cours de l'électrolyse. Le courant employé est de 1 ampère.

Composition.

VARIÉTÉS de plomb.	Cu.	As.	Sb.	Sn.	Ni+Co+Zn.	Fe.	Ag.	Bi.	Mn.	S
1.....	0,013	0,007	0,026	0,000	0,013	0,006	»	0,015	»	»
2.....	0,000	0,118	0,000	0,000	0,010	0,015	0,0009	0,030	0,000	»
3.....	0,010	0,004	0,018	0,000	0,025	0,003	traces	0,012	0,000	0,015
4.....	0,005	0,002	0,028	»	0,028	0,011	»	0,028	0,000	»
5.....	traces	»	0,003	0,000	0,005	0,012	»	0,091	»	»
6.....	0,000	0,000	0,008	0,021	0,007	0,014	0,0003	0,120	»	»
7.....	0,040	0,007	0,010	0,000	0,016	0,010	traces	traces	0,000	»
8.....	traces	0,024	0,008	0,000	0,008	0,010	0,0015	0,030	»	»
9.....	0,133	»	0,681	0,000	traces	traces	1,9550	0,012	»	»
10.....	0,003	0,003	0,036	0,090	0,100	0,064	»	0,014	»	»
11.....	traces	»	traces	»	0,012	traces	traces	0,480	»	»
12.....	0,057	»	traces	0,000	traces	0,002	traces	traces	»	»
13.....	traces	»	traces	0,000	traces	0,003	traces	0,004	»	»

N° 215. — Analyse de l'étain industriel et de ses alliages : par MM. A. HOLLARD et L. BERTIAUX.

Impuretés : arsenic, plomb, bismuth, fer, antimoine, cuivre et soufre.

Dosage de l'arsenic. — 5 gr. d'étain sont traités, dans l'appareil à distiller l'arsenic, par 50 gr. de sulfate ferrique dissous dans 150 cc. d'acide chlorhydrique, et le chlorure arsénieux est dosé

volumétriquement (voir Hollard et Bertiaux, *Bull. Soc. chim.*, 1900, t. 23, p. 300).

Dosage du plomb, du bismuth et du fer. — 5 gr. d'étain sont dissous dans HCl additionné d'aussi peu que possible de NO^3H. On ajoute un excès de NH^3, et on fait passer un courant de H^2S jusqu'à ce que tout l'étain soit dissous. La solution est filtrée, elle laisse sur le filtre les sulfures de plomb, de fer, de bismuth, ainsi que le sulfure de cuivre qui n'a été dissout qu'en partie par AmHS. Ce précipité est lavé avec de l'eau, puis avec une solution de H^2S; on le redissout ensuite dans HCl bromé et chaud. Cette dissolution est complétée par un lavage à l'eau chaude. On chasse l'excès de brome par la chaleur et on fait passer un courant de gaz H^2S qui précipite le plomb, le bismuth et le cuivre avec la petite quantité d'étain qui les accompagne encore. Ce précipité est filtré et lavé avec une solution de H^2S.

Le fer qui est resté en solution est précipité à l'état d'hydrate par NH^3 après élimination de H^2S par la chaleur et ébullition du liquide avec NO^3H. — Cet hydrats de fer — une fois purifié de toute trace de NO^3H par redissolution dans HCl et reprécipitation par NH^3 — est dosé volumétriquement (méthode iodométrique : Hollard, *C. R. du IVe Congrès de Chimie appliquée*, t. 3, p. 215) (1).

Le précipité des sulfures est dissous dans HCl bromé et chaud (dissolution complétée par un lavage à l'eau chaude). Le brome est chassé par la chaleur. Le liquide est alors additionné d'un excès d'ammoniaque et d'un peu de CyK (destiné à maintenir le cuivre en dissolution) ; puis il est traversé par un courant de gaz

(1) Nous rappellerons cette méthode : l'hydrate de fer est dissous dans le moins possible de HCl. Cette solution du chlorure ferrique est additionnée de bicarbonate de soude, qui neutralise la plus grande partie de l'acide et remplit le flacon de gaz carbonique. Ce flacon est bouché à l'émeri et jauge 250 cc. environ. La solution acide (qui doit être jaune sans nuance de rouge) est étendue à 125 cc. environ, puis additionnée de 5 cc. de sulfure de carbone et d'un excès d'iodure de potassium (en solution très concentrée). On bouche immédiatement le flacon, on agite et on laisse 1/2 heure. Les ions ferriques deviennent ions ferreux, et il y a production d'iode libre :

$$Fe^2Cl^6 + 2KI = 2FeCl^2 + 2KCl + 2I.$$

On titre l'iode libre à l'hyposulfite. La réaction serait incomplète et susceptible d'être inversée sans la présence du sulfure de carbone, qui éloigne constamment un des produits (l'iode). La quantité de sulfure de carbone indiquée (5 cc.) est nécessaire pour rendre la réaction absolument complète. Cette méthode n'est autre que celle de Mohr, avec cette différence que toute réaction inverse est évitée. Mohr opérait à chaud, sous pression et avec de l'amidon.

H^2S qui ne précipite plus que le plomb et le bismuth. Cette formation de AmHS naissant est ce que nous avons trouvé de plus efficace pour avoir le plomb et le bismuth exempts d'étain. — Les sulfures de plomb et de bismuth sont filtrés, lavés avec AmSH étendu, puis avec de l'eau pour chasser la majeure partie de ce sulfhydrate, puis avec une solution de H^2S. Ces sulfures sont convertis en sulfates par dissolution dans NO^3H bromé et évaporation avec SO^4H^2. Le sulfate de plomb est filtré et dosé électrolytiquement (Hollard, *Bull. Soc. chim.*, 1904, t. 31, p. 239). Dans la solution sulfurique, le bismuth est dosé électrolytiquement (*C. R.*, 1904, t. 139, p. 366).

Dosage de l'antimoine. — On attaque 1 gr. d'étain par de l'eau régale, on chasse NO^3H par des évaporation répétées avec HCl. — Le résidu provenant de la dernière évaporation à sec est alcalinisé par quelques gouttes de soude. On reprend par un mélange de 200 cc. de NaSH concentré (voir *Bull. Soc. chim.*, 1903, t. 29, p. 264) et 40 cc. de CyK à 20 0/0 et on électrolyse (I = 0,1 ampère). — L'antimoine se dépose seul.

Dosage du cuivre et du soufre. — 5 gr. d'étain sont attaqués par NO^3H ; on évapore à sec au bain-marie, on reprend par de l'eau aiguisé de NO^3H, on décante, on lave avec de l'eau aiguisée de NO^3H et on filtre. Le cuivre qui est contenu dans les eaux filtrées, est séparé et dosé par électrolyse. Le soufre qui se trouve dans les eaux-mères est précipité par $BaCl^2$ après élimination de NO^3H par évaporation au bain-marie, reprise du résidu sec par de l'eau, filtration et addition ou liquide filtré de quelques gouttes de HCl.

Composition.

VARIÉTÉS D'ÉTAIN.	Cu.	As.	Sb.	Ni+Co	Fe.	Zn.	Pb.	Bi.
Étain allemand	0,480	0,079	0,545	»	»	»	0,000	0,00
Étain suisse	»	0,022	1,174	»	»	»	0,498	0,00
Étain	0,000	0,034	0,110	0,028	0,040	»	0,076	»
Étain chinois	0,040	0,118	0,044	»	0,037	»	0,833	»
Étain Détroit (presqu'île de Malacca)	0,030	0,033	0,000	0,014	0,008	0,000	0,081	

Alliages plomb, étain. (*Soudures, etc.*) — 1 gr. de l'alliage réduit en copeaux très fins, ou laminé en feuilles très minces, est attaqué en présence de 10 gr. de cuivre par 52 cc. d'acide nitrique dans un verre de 350 cc. L'attaque se fait en présence d'une quantité

d'eau d'autant plus faible que l'alliage contient plus d'étain (l'attaque de l'étain pur se fait avec de l'acide nitrique sans eau). Après l'attaque, on étend à 300 cc., puis on chauffe quelque temps au bain-marie pour rassembler le précipité d'oxyde d'étain au fond du verre. On laisse refroidir, puis on électrolyse le plomb à l'état de peroxyde (Hollard, *Bull. Soc. chim.*, 1904, t. 31, p. 293). La spirale doit plonger jusqu'au fond du verre. L'oxyde d'étain ne retient pas de plomb dans ces conditions (1).

	Quantités pesées.	Peroxyde déposé.	Plomb correspondant.	Plomb entraîné par l'oxyde d'étain (2).
Pb.....	gr 0,2012	0,2357 × 0,853	= 0,2010	0,0000
Sn.....	1			
Pb.....	0,1013	0,1186 × 0,853	= 0,1012	0,0004
Sn.....	1			
Pb.....	0,1013	0,1181 × 0,853	= 0,1007	0,0010
Sn.....	1			
Pb.....	0,0509	0,0587 × 0,853	= 0,0501	0,0001
Sn.....	1			

N° 216. — Dosage du bismuth par électrolyse; par MM. A. HOLLARD et L. BERTIAUX.

Le dosage du bismuth en présence d'autres métaux, comme le cuivre et le plomb, laisse beaucoup à désirer avec les méthodes connues jusqu'ici, surtout lorsque ces métaux sont en grande proportion. Nous avons été amenés à trouver des méthodes qui permettent un dosage très exact du bismuth, même en présence de fortes proportions de cuivre et de plomb.

Séparation du bismuth et du cuivre. — La solution de ces métaux combinés à l'état de sulfates ne contenant pas un grand excès de SO^4H^2, est précipitée à l'ébullition par de l'acide phosphorique ajouté en excès. On laisse la précipitation s'achever pendant la nuit. Le lendemain, on filtre et on lave avec de l'acide phosphorique étendu (1 vol. d'acide de densité 1,711 étendu à 20 vol.). Le lavage est complété (pour faciliter l'élimination du

(1) A la vérité, il peut en retenir au grand maximum 1 milligr. comme on le verra sur les essais qui suivent.

(2) Pour doser ce reste de plomb, on a opéré de la façon suivante : après avoir retiré l'anode recouverte de peroxyde de plomb, on a remué énergiquement le dépôt d'oxyde d'étain au sein du liquide, puis on a laissé reposer à chaud et on a remis les électrodes dans le liquide clair.

cuivre) par un lavage au sulfhydrate d'ammoniaque et au cyanure de potassium (100 cc. de ce liquide laveur doivent contenir 5 gr. de CyK et 5 cc. de AmSH obtenu en saturant par H^2S de l'ammoniaque à 10 0/0 de NH^3).

Le précipité de phosphate de bismuth est dissous dans de l'acide nitrique étendu de son volume d'eau et cette solution est évaporée en présence de 12 cc. d'acide sulfurique jusqu'à ce qu'il se produise des fumées blanches sulfuriques abondantes. Le bismuth a passé à l'état de pyrophosphate. On étend à 300 cc. et l'on électrolyse avec un courant de 0,1 amp. Durée de l'électrolyse 24 heures.

On s'assure, par un essai colorimétrique à l'ammoniaque, que le bismuth déposé n'a pas entraîné du cuivre; ce métal, s'il s'en trouvait, serait dosé colorimétriquement :

Résultats expérimentaux.

	Quantités pesées.	Bi déposé.
	gr	gr
Bi....	0,1000	0,1006
Bi....	0,1000	0,1010

	Quantités pesées.	Bi déposé (1).
	gr	
Bi.....	0,1000	0,0992 accompagné de 0,002 de cuivre
Cu.....	10	
Bi.....	0,1000	0,0992 accompagné de 0,002 de cuivre
Cu.....	10	

Séparation du bismuth et du plomb. — La séparation du bismuth et du plomb à l'état de sulfates en présence d'un excès de SO^4H^2 qui dissout $Bi^2(SO^4)^3$ et laisse insoluble $PbSO^4$ qu'on filtre, laisse beaucoup à désirer lorsque la proportion de plomb est grande. Le sulfate de plomb retient, en effet, des quantités notables de bismuth.

Si on laisse SO^4Pb insoluble dans la solution sulfurique de bismuth et qu'on électrolyse le bismuth, le courant dépose, en même temps que la totalité du bismuth, une quantité appréciable de plomb. Nous évitons cette électrolyse du plomb en ajoutant au bain une quantité déterminée d'alcool qui insolubilise complètement le sulfate de plomb, sans entraver pour cela la précipitation électrolytique du bismuth.

Le bismuth et le plomb, à l'état de nitrates, sont évaporés avec 12 cc. d'acide sulfurique, plus le nombre de centimètres cubes nécessaires à la combinaison de cet acide avec la quantité de

(1) Défalcation faite des 2 milligr. de cuivre qui accompagnaient ce bismuth et qu'on a dosés colorimétriquement.

bismuth et de plomb, soit 0cc,3 par gramme de plomb et 0cc,5 par gramme de bismuth. On n'aura d'ailleurs à tenir compte de ce supplément d'acide que lorsque l'analyse portera sur plus de 1 gr. d'alliage. On arrête l'évaporation lorsqu'apparaissent avec abondance les fumées blanches sulfuriques. On laisse refroidir; on étend avec de l'eau à 300 cc. et l'on ajoute 35 cc. d'alcool absolu. On électrolyse avec un courant de 0,1 amp. pendant 48 heures.

Nous avons pu, par ce procédé, séparer de très petites quantités de bismuth d'avec de grandes quantités de plomb, comme en témoignent les résultats suivants :

Résultats expérimentaux.

	Quantités pesées.	Bi déposé.		Quantités pesées.	Bi déposé.
	gr	gr		gr	gr
Bi.....	0,0500	0,0512	Bi.....	0,0500	0,0508
Pb.....	0,1		Pb.....	0,1	
Bi.....	0,0500	0,0518	Bi.....	0,0500	0,0477
Pb.....	1		Pb.....	1	
Bi.....	0,0500	0,0516	Bi.....	0,0500	0,0505
Pb.....	5		Pb.....	5	

N° 217. — Sur une cause nouvelle de dissociation du bichlorure de mercure et son influence sur les propriétés antiseptiques des solutions de sublimé; par **M. Henri VITTENET.**

On fait usage couramment, pour la préparation de bains antiseptiques, de solutions aqueuses au 1/10e de bichlorure de mercure additionné de son poids de chlorure d'ammonium. Or, nous avons reconnu que ces solutions possèdent la propriété de précipiter, lorsqu'on les dilue avec de l'eau ordinaire, ainsi qu'on a coutume de le faire pour les ramener au 1/1000e.

La quantité primitive de mercure se partage alors en deux parties. L'une reste en solution ; l'autre s'en sépare sous forme de poudre insoluble, immobilisant ainsi les propriétés actives de tout le mercure qu'elle renferme. Cette précipitation, qui aboutit à l'atténuation des propriétés antiseptiques du bain, n'est parfois pas immédiate, ce qui explique qu'elle soit restée longtemps inaperçue. Mais elle se produit toujours, au bout d'un temps variable, dans les circonstances où on a l'habitude de se placer. Elle est simplement reliée à certaines causes expérimentales très faciles à éviter et dont l'étude fait précisément l'objet de ce mémoire.

Voici les conditions pratiques pour lesquelles elle se produit au bout de quelques minutes.

On projette dans 1 litre d'eau ordinaire 10 cc. de la solution suivante :

$HgCl^2$	10^{gr}
NH^4Cl	10
Eau distillée, q. s. p. 1000 cc.	

qui correspondent à 1 gr. de $HgCl^2$ et 1 gr. de NH^4Cl, et on agite vivement. Le liquide louchit presque instantanément; puis peu à peu le précipité augmente et bientôt il se dépose au fond du vase sous forme d'une poudre lourde, amorphe, d'un blanc quelquefois légèrement jaunâtre suivant la pureté de l'eau employée. Ce précipité renferme de notables proportions de mercure ce qui explique sa grande densité et ce qui confère au phénomène un intérêt pratique, attendu que la solution qui ne contient plus qu'une partie, parfois très réduite, du métal, perd de ses propriétés antiseptiques.

Cette dissociation du chlorure double de mercure et d'ammonium (sel d'Alembroth) paraît être liée à la présence des bicarbonates tenus en solution dans l'eau ordinaire en faveur de CO^2. En effet, il suffit de faire bouillir l'eau pendant 20 minutes pour lui faire perdre cette propriété qu'elle avait avant l'ébullition de dissocier le sel d'Alembroth. Ce phénomène ne paraît donc pas rattaché au degré hydrotimétrique permanent de l'eau.

Nos recherches nous ont permis de préciser les conditions de cette dissociation. Voici les résultats pratiques auxquels nous sommes arrivés.

Ne donnant pas de dissociation.

1° L'eau distillée bouillie ou non;
2° L'eau distillée, sursaturée de gaz carbonique;
3° L'eau distillée additionnée d'une solution aqueuse de sulfate de chaux.
4° *L'eau ordinaire bouillie;*
5° L'eau ordinaire bouillie et sursaturée après ébullition de gaz carbonique.

Produisent au contraire la dissociation.

1° *L'eau ordinaire non bouillie;*
2° L'eau distillée sursaturée de gaz carbonique en présence de carbonate de chaux;
3° L'eau distillée additionnée de bicarbonate de soude;
4° L'eau distillée additionnée de carbonate de soude.

Ces expériences mettent clairement en évidence que la propriété

que possèdent les eaux de fontaine ou de rivière de dissocier les solutions étendues de chlorure double de mercure et d'ammonium est liée à la présence des bicarbonates. L'analyse du corps qui se forme dans ces conditions prouve que sa constitution répond à celle d'un chloramidure de mercure combiné avec plusieurs molécules de chlorure d'ammonium.

C'est un précipité blanc jaunâtre, insoluble dans les dissolvants neutres et organiques. L'eau ne le dissout pas entièrement, mais le dissocie, ce qui rend les lavages très longs. Il ne passe que du chlore et de l'ammoniaque et le corps s'enrichit peu à peu de mercure.

Ce corps, ainsi lavé à froid, a été analysé et semble répondre à la formule suivante :

$$N\begin{cases} Hg\text{-}Cl \\ Hg\text{-}Cl. \\ Hg\text{-}Cl \end{cases}$$

Analyse. — Matière, 1 gr.; HgS, $0^{gr},9684$; AgCl, $0^{gr},5255$. Matière, $0^{gr},3853$; N, 9 cc. à 20°. (Pression $757^{mm},3$ à 16) — soit en centièmes, trouvé : Hg, 83.11; Cl, 13.09; N, 2.65 — calculé pour NHg^3Cl^3 : Hg, 83.11; Cl, 14.68; N, 1.93.

La quantité de chloramidure précipité ne semble pas dépendre de la dureté totale de l'eau, mais seulement de la dureté temporaire comme l'indiquent les essais suivants :

Eau du Rhône : Dureté totale, 15°. Dureté temporaire, 6°,6. Poids de précipité obtenu, $0^{gr},2800$.

Eau de puits : Dureté totale, 30°. Dureté temporaire, 6°,7. Poids de précipité obtenu, $0^{gr},3010$.

Ces résultats pratiques nous ont permis de déterminer exactement la quantité de Hg qui passe ainsi de la solution du sel d'Alembroth dans le précipité. Ainsi pour une eau qui titre 7° hydrotimétriques (dureté temporaire) un tiers du mercure, exprimé soit en Hg, soit en $HgCl^2$, est immobilisé à l'état de chloramidure (1).

En insistant sur les conséquences graves qui peuvent ainsi résulter de l'emploi, pour bains antiseptiques, de solutions aqueuses à 10 0/0 de bichlorure de mercure additionné de son poids de chlorure d'ammonium, diluées dans 100 fois leur volume d'eau

(1) Nous nous proposons d'étudier ultérieurement les variations de ce coefficient de précipitation avec les différents degrés de dureté hydrotimétrique des eaux.

pour les ramener au titre habituel de 1/1000e, disons tout de suite qu'il est facile d'obvier à cet inconvénient :

1° *Soit en faisant bouillir l'eau, au préalable, pendant 20 minutes au minimum;*

2° *Soit en remplaçant le chlorure d'ammonium par le chlorure de sodium qui donne, dans les mêmes conditions, des solutions qui restent limpides indéfiniment*

Nous avons réussi à obtenir en grande quantité et rapidement ce chloramidure en nous adressant à des solutions aqueuses au 1/10e de bicarbonate ou de carbonate neutre de soude que nous avons précipitées par addition de la solution mercurielle (A).

Dans les deux cas il se produit un dégagement abondant de gaz carbonique et il se forme immédiatement un précipité d'un blanc pur, lourd, qui se rassemble facilement. La solution reste neutre au tournesol pendant tout le temps de la réaction. Après nous être débarrassés des eaux-mères et après avoir lavé le précipité aussi rapidement que possible sur un entonnoir à succion nous avons tenté de l'analyser. Nous avons obtenu les résultats suivants :

I. *Pour le chloramidure obtenu avec le bicarbonate de soude.* — Matière, 1 gr.; HgS, 0gr,7925; AgCl, 0gr,8952. Matière, 0gr,2859 N, 18cc,05 à 22°. (Pression 750mm,8 à 18°) — soit en centièmes, trouvé : Hg, 67.92; Cl, 22.29; N, 7.41 — calculé pour $NHg^3Cl^3,3(NH^4Cl)$: Hg, 68.10; Cl, 24.17; N, 6.35.

II. *Pour le chloramidure obtenu avec le carbonate neutre de soude.* — Matière, 1 gr.; HgS, 0gr,7774; AgCl, 0gr,9030. Matière, 0gr,2361; N, 18cc,3 à 23°. (Pression 750 mm. à 19°) — soit en centièmes, trouvé : Hg, 66.72; Cl, 22.49; N, 8.83 — calculé pour $NHg^3Cl^3(NH^4Cl)$: Hg, 68.10; Cl, 24.17; N, 6.35.

Ces deux corps semblent présenter une composition chimique très analogue. Les difficultés pratiques qu'il y a pour les laver exactement, tout en évitant leur dissociation en présence de l'eau ne nous ont pas permis d'obtenir des analyses plus rigoureuses. C'est qu'en effet, ces précipités qui sont des combinaisons moléculaires de chloramidure et de chlorure d'ammonium se dissocient lentement au contact prolongé de l'eau ainsi que nous l'ont prouvé les dosages d'ammoniaque et de chlore que nous avons réalisés dans les eaux de lavage. De blanc pur qu'ils étaient au moment de leur formation, ils deviennent jaunes peu à peu, en même temps qu'ils perdent du chlorure d'ammonium et qu'ils semblent absorber de l'oxygène. Une fois lavés à fond, ils paraissent plus stables. Leur couleur est jaune clair. Chauffés dans le vide ou à 100°, ils ne perdent pas sensiblement de poids. Ils sont insolubles dans les dissol-

vants organiques et l'acide azotique concentré même bouillant ne les attaque que partiellement. Mais l'acide chlorhydrique ou l'eau régale les dissout complètement. Ils nous ont donné à l'analyse les résultats suivants :

I. *Chloramidure lavé à fond, obtenu en partant du bicarbonate de soude.* — Matière, 1 gr.; HgS, 0^{gr},9830 ; AgCl, 0^{gr},3657. Matière, 0^{gr},1002 ; N, 9^{cc},8 à 19°. (Pression 747^{mm},8 à 19°) — soit en centièmes, trouvé : Hg, 84.37 ; Cl, 9.10 ; N, 2.75 — calculé pour NHg^3Cl^3 : Hg, 85.47 ; Cl, 10.11 ; N, 1.99.

II. *Chloramidure lavé à fond, obtenu en partant du carbonate neutre de soude.* — Matière, 1 gr.; HgS, 0^{gr},9815; AgCl, 0^{gr},2384. Matière, 0^{gr},4040 ; N, 10^{cc},5 à 20°. (Pression 742 mm. à 18°) — soit en centièmes, trouvé : Hg, 84.24; Cl, 5.93 ; N, 2.93 — calculé pour $N\begin{cases}Hg\text{-}O\text{-}Cl\\Hg\text{-}OH\\Hg\text{-}OH\end{cases}$: Hg, 85.77 ; Cl, 5,07 ; N, 2.00.

Il nous reste maintenant à traduire ces faits par des opérations chimiques. Celles qui répondent le plus exactement à nos faits d'observation sont les suivantes et expliquent nos résultats obtenus en partant soit d'un carbonate neutre soit d'un bicarbonate.

a) $$4(NH^4Cl) + 3(HgCl^2) + 4(CO^3NaH) = N\begin{cases}Hg\text{-}Cl\\Hg\text{-}Cl\\Hg\text{-}Cl\end{cases}, 3(NH^4Cl) + 4(NaCl) + 4(CO^2) + 4H^2O,$$

b) $$4(NH^3Cl) + 3(HgCl^2) + 2(CO^3Na^2) = N\begin{cases}Hg\text{-}Cl\\Hg\text{-}Cl\\Hg\text{-}Cl\end{cases}, 3(NH^4Cl) + 4(NaCl) + 2(CO^2) + 2(H^2O).$$

Nous avons vu ensuite que les lavages répétés dissocient ce chloramidure double qui perd peu à peu NH^3 et Cl en même temps que le corps s'enrichit progressivement en Hg. Le changement de coloration du précipité survenu rapidement à sa surface dès qu'il se trouve au contact de l'air au moment des lavages, coloration qui ne gagne que peu à peu les couches plus profondes, fait prévoir qu'il se produit simultanément une oxydation lente que réussissent à expliquer les équations suivantes :

c) $$N\begin{cases}Hg\text{-}Cl\\Hg\text{-}Cl\\Hg\text{-}Cl\end{cases} + O = N\begin{cases}Hg\text{-}O\text{-}Cl\\Hg\text{-}Cl\\Hg\text{-}Cl\end{cases},$$

d) $$N\begin{cases}Hg\text{-}Cl\\Hg\text{-}Cl\\Hg\text{-}Cl\end{cases} + H^2O \quad N\begin{cases}Hg\text{-}(OH)\\Hg\text{-}Cl\\Hg\text{-}Cl\end{cases} + HCl.$$

Conclusions pratiques. — L'emploi de chlorure d'ammonium pour la préparation de solutions concentrées de sublimé corrosif, destinées à être diluées ensuite pour un usage antiseptique, est à rejeter. On doit lui substituer le chlorure de sodium qui jouit des mêmes avantages pratiques sans présenter les inconvénients précités.

Si l'emploi du chlorure d'ammonium est nécessaire, il suffira, dans ce cas, d'employer pour la dilution, de l'eau ordinaire ayant préalablement bouilli pendant 20 à 30 minutes ou simplement de l'eau distillée.

(Laboratoire de chimie organique et de toxicologie de l'Université de Lyon.)

N° 218. — Sur la composition des homologues du vert de Schweinfurt; par M. Georges VIARD.

Les homologues du vert de Schweinfurt ont été peu étudiés. Un chimiste de Dublin, Abraham, en 1870, dans une note extrêmement sommaire (*Chem. News*, t. **21**, p. 265), dit seulement qu'en remplaçant dans la préparation du vert de Schweinfurt l'acétate de cuivre par le formiate, le butyrate ou le valérianate on obtient des composés de même couleur contenant les acides formique, butyrique ou valérianique au lieu d'acide acétique; mais il n'indique aucune formule et ne donne aucune analyse des verts ainsi obtenus. Ces renseignements auraient été cependant d'autant plus nécessaires que Wöhler, dans une note bien antérieure parue en 1855 (*Lieb. Ann. Ch.*, t. **94**, p. 44) et analysée en 1869 dans le *Dictionnaire de Würtz* (t. **1**, p. 682) indiquait la production d'un vert butyrique de même couleur que le vert de Schweinfurt, mais dont l'analyse faite par Springmann conduisait à une formule différente.

Pour élucider la question, j'ai préparé et analysé les homologues formique, propionique et butyrique du vert de Schweinfurt. La préparation toute semblable consiste à ajouter à une solution aqueuse bouillante d'anhydride arsénieux la solution du sel organique de cuivre additionnée d'un excès de son acide. On continue l'ébullition et le produit se dépose en croûtes cristallines vertes qui rétablissent la lumière entre deux nicols.

Ces composés sont assez stables : le formio-arsénite n'éprouve de décomposition appréciable qu'au-dessus de 170°, l'acéto-arsénite et ses homologues propionique et butyrique qu'au-dessus de

200°; dans cette décomposition la majeure partie de l'arsenic s'élimine à l'état de vapeur de As^2O^3.

Les analyses de ces produits ont été faites comme suit :

1° *Cuivre.* — Le produit chauffé à 100° avec de la potasse laisse, par une réaction bien connue, son cuivre se déposer à l'état d'oxydule, tandis qu'une quantité équivalente de As^2O^3 passe à l'état de As^2O^5;

2° *Arsenic.* — Il a été dosé quelquefois à l'état d'arséniate ammoniaco-magnésien, le plus souvent à l'état d'arséniate de bismuth. Dans le premier cas, il n'y avait qu'à utiliser la liqueur alcaline provenant du dosage de Cu en ayant soin d'achever par le chlore l'oxydation de l'acide arsénieux. Dans le second, on attaquait une deuxième prise d'essai par l'acide nitrique, on évaporait presque à sec au B.-M., et après avoir repris par l'acide nitrique convenablement dilué, on précipitait à chaud par le nitrate de bismuth. L'arséniate de bismuth a le grand avantage d'arriver rapidement à 100° à un poids constant, ce que ne fait pas l'arséniate ammoniaco-magnésien. Le poids d'arséniate $As^2O^8Bi^2+H^2O$ multiplié par un coefficient convenable donne le poids de As^2O^3. Plusieurs essais concordants sur des quantités connues de As^2O^3 m'ont fait adopter 0,276. Ce nombre s'accorde mieux avec le poids atomique Bi=210 anciennement donné par Dumas qu'avec Bi = 208,5, valeur adoptée actuellement par la Commission internationale des poids atomiques, mais seulement à titre provisoire;

3° *Acide organique.* — Dans le cas du formio-arsénite, après précipitation du cuivre et de l'arsenic par H^2S et élimination de l'excès de H^2S par un peu de sulfate de cuivre, l'acide formique était dosé dans le filtrat par la méthode de Péan de Saint-Gilles : oxydation par MnO^4K en présence de CO^3Na^2. La petite quantité de cuivre remise dans la liqueur pour éliminer complètement H^2S ne nuit en rien à l'emploi de cette méthode qui donne de bons résultats si on se conforme bien aux indications de l'auteur. Pour les propiono- et butyro-arsénite, le carbone a été dosé en attaquant le sel par le mélange sulfo-chromique et en recueillant CO^2 à l'état de carbonate de baryte transformé ensuite en sulfate.

Les résultats qui suivent montrent que les verts obtenus avec les acides formique, propionique et butyrique ont la même formule générale que le vert de Schweinfurt $A^2Cu\ ;\ 3(As^2O^3)^2Cu$.

Formio-arsénite.

	I.	II.	Calculé pour $(CHO^2)^2Cu + 3(AsO^2)^2Cu$.
CuO.....	32.44	32.52	32.38
As^2O^3.....	60.65	60.89	60.22
CH^2O^2.....	9.38	9.06	9.33

Propiono-arsénite.

		Calculé pour $(C^3H^5O^2)^2Cu + 3\,As^2O^3Cu$.
CuO.....	30.51	30.51
As^2O^3.....	57.08	56.98
C.....	6.96	6.91

Butyro-arsénite.

	I.	II.	III.	Calculé pour $(C^4H^7O^2)^2Cu + 3\,As^2O^3Cu$.
CuO.....	29.86	29.60	29.54	29.74
As^2O^3.....	55.24	54.66	55.41	55.49
C.....	9.01	8.70	»	8.97

Une préparation faite avec de l'acide isobutyrique a fourni un produit de même composition :

CuO..... 30.11 et As^2O^3..... 55.24

La formule du vert produit, soit par l'acide butyrique normal, soit par l'acide isobutyrique est donc :

$$(C^4H^7O^2)^2Cu + 3(AsO^2)^2Cu \quad \text{et non} \quad (C^4H^7O^2)^2Cu + 2(AsO^2)^2Cu,$$

comme l'indiquaient Wöhler et Springmann. Leur formule comporte en effet : CuO, 30,12; As^2O^3, 49,94; C, 12,11. Le pourcentage en CuO diffère peu d'une formule à l'autre; mais ceux de As^2O^3 et de C diffèrent beaucoup et excluent complètement la seconde formule.

Ainsi les verts produits par les acides formique, propionique et butyrique ont la même constitution que le vert de Schweinfurt $A^2Cu + 3(AsO^2)^2Cu$, mais à la condition d'être produits en *liqueur suffisamment acide*. Cette condition indiquée dans tous les traités pour le vert de Schweinfurt n'est pas moins indispensable pour ses homologues et c'est peut-être pour l'avoir négligée que Wöhler et Springmann ont obtenu un produit de composition différente; leur note, en effet, n'indique pas l'addition d'acide butyrique libre au mélange de butyrate de cuivre et d'acide arsénieux. Or, dans deux préparations de butyro-arsénite faites à dessein dans ces conditions défectueuses, j'ai obtenu des produits d'un vert sale s'écartantencore beaucoup plus de la composition

normale que celui de Wöhler et Springmann : l'un titrait CuO, 38,2 et As^2O^3, 41,6; l'autre CuO, 41,3 et As^2O^3, 31,7.

On peut cependant, à la rigueur, sans introduire d'acide organique libre obtenir des verts ayant la composition normale, mais il faut alors fractionner l'opération. Une première ébullition fournit un précipité vert jaune, plus riche en cuivre, plus pauvre en arsenic que ce qu'on veut obtenir, mais la production de ce corps ayant mis en liberté une certaine quantité d'acide organique, on peut, si cette quantité est suffisante, en faisant bouillir à nouveau le liquide filtré obtenir le produit $A^2Cu + 3(AsO^2)^2Cu$. C'est ainsi qu'après séparation du produit qui titrait CuO, 38,2 et As^2O^3, 41,6, une nouvelle ébullition du liquide filtré a fourni un corps d'un beau vert titrant CuO, 29,4 et As^2O^3, 55,3, c'est-à-dire le butyro-arsénite pur. De même, l'ébullition d'un mélange d'acétate de cuivre et d'acide arsénieux, après avoir fourni, par une première ébullition un produit vert jaune ne titrant que 51,7 en As^2O^3, a donné, après filtration suivie d'une seconde ébullition, un produit d'un beau vert titrant 59,3, c'est-à-dire, le vert de Schweinfurt ordinaire.

Enfin, en faisant bouillir les produits défectueux vert jaune avec une solution étendue de l'acide organique correspondant, on les transforme en verts ayant bien la composition $A^2Cu + 3(AsO^2)^2Cu$ en même temps que du cuivre se dissout dans la liqueur acide.

Il va de soi néanmoins que, pour préparer le vert de Schweinfurt et ses homologues, le mieux est de n'avoir pas à recourir à ces sortes de radoubages, c'est-à-dire, d'ajouter dès le début une quantité suffisante d'acide organique libre. S'il est en assez grand excès, il peut ne pas se produire tout d'abord de précipité, mais en prolongeant suffisamment l'ébullition, l'excès d'acide se vaporisant peu à peu, le vert se dépose.

Le vert de Schweinfurt et ses homologues ainsi obtenus à 100° sont anhydres. On pouvait se demander si à plus basse température ils ne cristalliseraient pas hydratés, ainsi que cela a lieu pour beaucoup de sels. L'expérience suivante répond négativement : on chauffe au B.-M. une solution d'acide arsénieux et d'acétate de cuivre avec assez d'acide acétique libre pour qu'il ne se produise pas tout d'abord de précipité. Quand celui-ci commence à se former, on cesse de chauffer et on filtre après refroidissement. Le filtrat abandonné à lui-même pendant un jour ou deux laisse déposer *à la température ordinaire* un vert cristallin qui, séché à poids constant à froid au-dessus de SO^4H^2, n'éprouve aucune perte de poids quand on le chauffe à 100° et présente à

l'analyse exactement la même composition que le vert de Schweinfurt.

(Travail fait au laboratoire de M. G. Lemoine, à l'École polytechnique.)

N° 219. — Préparation des éthers et des acides α-cétoniques à l'aide des éthers α-oximidés (V) ; par MM. L. BOUVEAULT et René LOCQUIN.

Comme on le verra dans le prochain mémoire, il n'existe encore de méthode générale pour préparer ni les acides α-cétoniques, homologues de l'acide pyruvique, ni leurs éthers. Ayant en mains une excellente méthode pour l'obtention des oximes des éthers α-cétoniques, nous avons cherché à transformer celles-ci d'une manière pratique en ces éthers eux-mêmes.

Préparation des acides α-cétoniques. — La préparation des acides α-cétoniques à partir de leurs éthers est des plus faciles, contrairement à l'opération inverse, qui se fait toujours avec de mauvais rendements. Il suffit de les chauffer en tube scellé à 150-160° avec de l'eau et de rectifier ensuite dans le vide le contenu des tubes.

Cette saponification se fait encore plus aisément par les acides et par les alcalis étendus, même aqueux, et constitue l'obstacle le plus gênant que nous ayions rencontré dans cette partie de nos recherches. Les acides α-cétoniques sont en effet très solubles dans l'eau, seuls ceux qui ont un fort poids moléculaire lui sont enlevés par l'éther. Il en résulte que toute portion d'éther saponifiée en présence de substances solubles et fixes (acide sulfurique ou sels) est complètement perdue.

Les éthers des acides α-cétoniques se saponifient moins facilement à mesure que leur molécule augmente, mais les éthers éthyliques ou méthyliques des homologues immédiats de l'acide pyruvique se saponifient au contraire avec une facilité assez grande pour rendre presque impossible leur préparation par les méthodes que nous allons exposer. Pour nous procurer ces acides à faible poids moléculaire, nous avons employé un moyen détourné : au lieu de partir des éthers éthyliques ou méthyliques des acides acétylacétiques α-substitués, nous nous sommes adressés aux éthers isoamyliques ou mieux isobutyliques; nous avons ainsi obtenu les éthers isobutyliques des acides α-oximidés que nous avons pu transformer en éthers isobutyliques des acides α-cétoniques. Ces derniers, beaucoup moins saponifiables que les éthers

éthyliques ou méthyliques correspondants, ont pu être obtenus avec de bons rendements, et, par chauffage avec l'eau, fournir les acides correspondants.

Saponification du groupe oxime des éthers α-oximidés. — Pour obtenir les éthers α-cétoniques à l'aide des éthers α-oximidés, leurs oximes, il faut saponifier le groupe oxime en respectant le groupe éther. Les hydratants, acides ou alcalis aqueux, provoquent avec la plus grande facilité la saponification inverse qui donne naissance aux acides oximidés, aisément décomposables en anhydride carbonique, eau et nitriles

$$\begin{matrix} R\text{-}C\text{-}CO^2H \\ \| \\ NOH \end{matrix} = CO^2 + H^2O + R\text{-}CN.$$

Il est donc impossible de réaliser en liqueur aqueuse la réaction :

$$\begin{matrix} R\text{-}C\text{-}CO^2C^2H^5 \\ \| \\ NOH \end{matrix} + H^2O = NH^3O + R\text{-}CO\text{-}CO^2C^2H^5.$$

Nous avons réussi partiellement à l'obtenir en chauffant en vase clos à 120-130° l'éther oximidé avec de l'alcool absolu saturé d'acide chlorhydrique sec. On retrouve inaltéré près de la moitié de l'éther oximidé ; il se dépose abondamment un sel qui est non pas du chlorhydrate d'hydroxylamine, mais bien du chlorure d'ammonium. La séparation de l'éther α-cétonique de cette liqueur alcoolique et chlorhydrique est loin d'être aisée, aussi avons-nous cherché une méthode plus avantageuse.

Ne pouvant retourner de l'oxime à l'acétone par voie d'hydratation, nous avons songé à employer l'oxydation. Le bioxyde de plomb, même fraichement précipité, l'oxyde de mercure et l'iode, ne nous ont rien donné de net. L'hypochlorite de soude produit une réaction très énergique dans laquelle prennent naissance des produits chlorés volatils sans point d'ébullition fixe. Nous nous sommes alors adressés aux gaz nitreux qui ont permis à divers chercheurs de repasser de leurs oximes aux acétones correspondantes, avec ou sans l'intermédiaire de pseudo-nitrols (1).

Nous avons employé d'abord le peroxyde d'azote préparé au moyen des cristaux des chambres de plomb et du nitrate de sodium fondu. On fait arriver peu à peu le gaz oxydant dans une solution,

(1) G. Ponzio, *Gazz. chim. ital.*, t. **27** (I), p. 271 ; t. **29** (I), p. 358 ; t. **33** (I), p. 418 ; et *Bull. Soc. chim.* (3), t. **18**, p. 954 ; t. **24**, p. 416 ; t. **32**, p. 673.

refroidie à 0°, de l'éther oximidé dans l'oxyde d'éthyle anhydre. La solution prend une teinte d'un vert bleu assez foncé, puis laisse se dégager des gaz en même temps qu'il se dépose quelques cristaux que nous avons reconnus être du nitrate d'ammonium (point de fusion 166-167°). Le produit de la réaction, rectifié dans le vide sans autre purification donne environ 30 à 35 0/0 d'éther pyruvique et 50 0/0 d'oxime inaltérée.

Nous avons cherché à améliorer le rendement par l'emploi, dans les mêmes conditions, de l'anhydride nitreux, préparé suivant les indications de Lunge [*D. ch. G.*, t. 11, p. 1641; *Bull.* (2), t. 32, p. 134]. Le résultat a été plus satisfaisant : nous avons obtenu environ 50 0/0 de la quantité d'éther α-cétonique attendue; 10 à 15 0/0 d'oxime seulement restent inaltérés; le reste, de point d'ébullition intermédiaire, ne présentait pas les caractères d'un produit homogène. Cette expérience nous a confirmés dans l'idée que l'anhydride ou l'acide nitreux devaient être le réactif de choix, mais aussi que l'anhydride nitreux obtenu par la méthode de Lunge ne devait pas être pur.

Pour être sûrs d'employer des réactifs de composition définie nous avons fait agir successivement les deux nitrites d'amyle et d'éthyle en tube scellé à la température de 100°. Le premier provoquant une substitution partielle du groupe amyle dans la molécule éthérée, nous avons renoncé à son emploi. Le nitrite d'éthyle, dissous dans l'alcool absolu et chauffé pendant 5 à 6 heures avec l'éther oximidé, provoque une décomposition très avancée avec formation d'une pression gazeuse considérable qui peut aller jusqu'à la rupture des tubes. Le contenu de ces derniers, rectifié dans le vide, fournit une certaine quantité de l'éther α-cétonique attendu mais impur et mélangé de produits jaunes provenant d'une réaction plus profonde de l'éther nitreux sur cet éther α-cétonique lui-même.

Action du chlorure de nitrosyle. — A froid et après avoir dissous l'oxime dans l'éther ou dans l'acide acétique glacial, ce réactif ne produit aucune transformation.

A la température de 70 à 100° et agissant sur l'oxime sans dissolvant ou en liqueur acétique ou formique, le chlorure de nitrosyle transforme environ les 2/3 de la quantité employée tandis qu'il se dépose un mélange de chlorhydrate d'ammoniaque et de chlorhydrate d'hydroxylamine.

Action du bisulfate de nitrosyle. — A froid et lorsqu'on met l'oxime en solution sulfurique ou en solution dans les acides for-

mique ou acétique *exempts d'eau*, il ne se fait rien ou à peu près rien. Au contraire, si l'on dissout l'oxime dans les acides formique ou acétique *légèrement humides* et si, pour éviter l'introduction d'un excès d'acide sulfurique qui absorberait cette humidité, on ajoute, peu à peu, tels quels, les cristaux des chambres de plomb eux-mêmes, on constate qu'une notable partie de l'oxime est transformée en éther α-cétonique.

Ces divers résultats prouvent de la façon la plus manifeste que c'est à l'acide nitreux résultant de la décomposition du réactif au contact de l'eau que doit seulement être attribuée la réaction. Quant aux acides formique et acétique, ils jouent à la fois *le rôle de dissolvant* (de l'eau et de l'oxime) *et celui de modérateur* en régularisant la décomposition des cristaux des chambres de plomb dont ils facilitent la dissolution.

L'emploi du chlorure ou du bisulfate de nitrosyle se ramène donc en réalité à l'emploi de l'acide nitreux sous une forme très pratique. En effet, ces réactifs utilisés comme générateurs d'acide azoteux au contact de l'eau permettent de faire intervenir ce dernier à la température qu'on le désire *et à l'état naissant*. De plus, ils évitent l'introduction de peroxyde d'azote ou d'acide azotique, impuretés qui accompagnent toujours l'anhydride azoteux et qui, nous le savons, donnent lieu à des réactions diverses abaissant le rendement en éther pyruvique. Enfin et surtout, ce qui est à peu près irréalisable autrement, l'emploi du chlorure ou du bisulfate de nitrosyle permet *de doser* presque rigoureusement la quantité d'acide nitreux qu'on veut faire entrer en jeu. On diminue ainsi les chances de formation des produits de nitrosation plus avancée analogues à ceux que nous avons par exemple trouvés dans l'action du nitrite d'éthyle en tubes scellés.

Ces diverses raisons, auxquelles se joignent d'ailleurs des raisons de facilité expérimentale, nous font préférer ce moyen de désoximation à tous ceux qui nous conduisent plus ou moins complètement au même but et voici comment nous avons obtenu les meilleurs résultats :

On dissout l'oxime dans environ deux fois son poids d'acide formique (1) renfermant environ 15 0/0 d'eau et l'on ajoute, s'il y a lieu, de façon à avoir une liqueur limpide, un peu d'éther ordinaire. Cette solution est refroidie aux environs de 0° et l'on y

(1) Nous préférons l'acide formique à l'acide acétique parce que, d'une part, il est moins soluble que ce dernier dans l'éther ordinaire et que, d'autre part, il est plus facile à éliminer par distillation.

ajoute par petites portions de 1 ou 2 gr. la quantité correspondante (1 mol.) de cristaux des chambres de plomb. Après chaque addition de réactif on attend que ce dernier soit entièrement dissous (ce que facilite une continuelle agitation) puis on sort de l'eau glacée le vase contenant la solution et on l'abandonne quelques minutes à la température ordinaire. La coloration, d'abord vert olive, devient moins foncée puis passe plus ou moins complètement au jaune paille tandis qu'il se dégage du protoxyde, du bioxyde d'azote et de l'azote; il ne se forme que peu de vapeurs nitreuses, si ce n'est vers la fin de l'opération. Lorsque le dégagement gazeux a cessé on refroidit à nouveau, on ajoute une nouvelle charge de cristaux des chambres de plomb et l'on continue comme précédemment. Si l'on refroidit trop énergiquement on peut arriver à dissoudre tout le sulfate de nitrosyle sans que le dégagement gazeux soit appréciable; mais au bout d'un temps plus ou moins long la réaction se déclare brusquement et devient alors trop vive, aussi vaut-il beaucoup mieux la laisser se produire progressivement en réglant l'opération de manière à ce que la température ne dépasse jamais 25 ou 30°. Lorsque l'addition du sulfate de nitrosyle est complètement terminée, on abandonne le tout à la température ordinaire pendant une heure environ, puis on verse sur une quantité de glace environ cinq fois plus considérable que le poids d'acide formique employé et on épuise à l'éther.

La solution éthérée, seule intéressante, est lavée à deux ou trois reprises avec de très petites quantités d'eau destinées à éliminer l'acide sulfurique restant; puis, on la sèche grossièrement sur du sulfate de soude anhydre, on évapore l'éther et l'on chasse au bain-marie dans le vide l'acide formique qu'elle renferme encore en assez grande quantité. Le résidu est alors repris par une ou deux fois son volume d'éther ordinaire et lavé avec précaution (en évitant un trop grand excès d'alcali) au carbonate de soude étendu.

La partie insoluble dans le carbonate de soude, lavée à l'eau, débarrassée de l'éther et rectifiée avec soin dans le vide contient l'éther α-cétonique cherché, l'oxime inaltérée (environ 10 0/0), ainsi qu'une petite quantité d'autres produits. Il ne se forme qu'une quantité négligeable de goudrons.

La partie soluble dans le carbonate de soude est constituée par l'acide α-cétonique correspondant qui a pris naissance par saponification de l'éther au cours des manipulations. Par acidification de la liqueur aqueuse, on peut précipiter cet acide lorsque sa molécule renferme au moins six atomes de carbone; sinon l'acidification ne le précipite pas, il reste dissous dans l'eau d'où on ne peut

l'extraire à l'état libre mais où on peut le combiner à la phénylhydrazine qui fournit une phénylhydrazone insoluble dans l'eau et généralement cristallisée.

La quantité d'acide qui s'est ainsi formée constitue donc en réalité une perte et cette perte est précisément d'autant plus grande que le poids moléculaire est plus faible puisque, comme nous le savons, la saponification est aussi d'autant plus facile que la molécule est plus petite. On peut diminuer cette perte *en grossissant la molécule* par remplacement, dans le groupement éther de l'oxime traitée, des radicaux méthyle ou éthyle par le radical isobutyle par exemple ; on recueille ainsi non plus un homopyruvate de méthyle ou d'éthyle, mais un homopyruvate d'isobutyle beaucoup moins facilement saponifiable. Toutefois, on n'évite jamais complètement la formation d'une quantité plus ou moins grande d'acide et par suite les rendements en éther α-cétonique rectifié varient de 30 à 70 0/0 tandis qu'inversement la quantité d'acide correspondant formé représente le complément de ce rendement par rapport au rendement total, c'est-à-dire qu'elle varie de 70 à 30 0/0 suivant l'oxime traitée.

N° 220. — Sur les éthers et les acides α-cétoniques ou composés homo-pyruviques, (VI) ; par M. René LOCQUIN.

A. — *Historique.*

On ne possède actuellement, indépendamment de la méthode que M. Bouveault et moi avons décrite dans le mémoire précédent (n° V), aucun procédé présentant un certain caractère de généralité pour préparer les éthers et les acides α-cétoniques.

D'après MM. Claisen et Moritz (1), on peut obtenir quelques acides α-cétoniques en traitant par l'acide chlorhydrique les cyanures acylés du genre R-CO-CN. Mais on recueille à la fois, sans qu'on puisse les séparer, l'acide homo-pyruvique cherché et l'acide correspondant au radical R-CO- ; par exemple, en partant du cyanure de propionyle $CH^3-CH^2-CO-CN$ on obtient de l'acide méthylpyruvique $CH^3-CH^2-CO-CO^2H$ et de l'acide propionique $CH^3-CH^2-CO^2H$. Ces deux acides ayant des points d'ébullition relativement voisins (environ 25° d'intervalle) ne se laissent pas facilement et complètement séparer l'un de l'autre.

(1) Claisen et Moritz, *D. ch. G.*, 1880, t. 13, p. 2121. — Moritz, *Chem. Soc.*, 1881, t. 39, p. 14 à 17.

Quant aux éthers pyruviques substitués, on n'en connaît actuellement que trois : l'*α-céto-butyrate* d'éthyle obtenu par Aristow et Demianow (1) par oxydation de l'éther α-oxybutyrique, l'*α-isovalérate d'éthyle* (ou diméthylpyruvate d'éthyle) préparé par MM. Bouveault et Wahl (2) par action de l'acide chlorhydrique chaud sur l'amino-diméthylacrylate d'éthyle

$$(CH^3)^2=C=C(NH^2)-CO^2C^2H^5,$$

et le *triméthylpyruvate d'éthyle* qui a été préparé par Gluksmann (3) par éthérification directe de l'acide correspondant formé en oxydant la pinacoline $(CH^3)^3\equiv C-CO-CH^3$.

Par application de la méthode exposée dans le mémoire précédent, j'ai pu préparer un certain nombre d'éthers ou d'acides α-cétoniques de poids moléculaires variés et j'ai étudié quelques-unes des propriétés de ces divers composés qu'on trouvera décrits moins succinctement dans ma thèse de doctorat ès sciences (Paris, juin 1904).

B. — *Propriétés générales des éthers et des acides α-cétoniques.*

Les *éthers homopyruviques* présentent ordinairement une très légère teinte jaunâtre, mais ils sont incolores lorsqu'ils sont très purs. Leur odeur n'offre rien de particulier ; leur point d'ébullition est d'environ 50 à 60° moins élevé que celui des oximes correspondantes. Ils sont saponifiables à froid avec la plus grande facilité par les alcalis carbonatés en solution concentrée et par les alcalis caustiques en solution à 3 ou 4 0/0. Les premiers termes, comme l'ont déjà montré MM. Bouveault et Wahl (*loc. cit.*) pour l'éther diméthylpyruvique, sont même saponifiés par l'eau seule, partiellement à 100° et presque totalement à 150-160°, et quand on les distille plusieurs fois ils présentent une réaction de plus en plus acide.

Traités par l'*hydroxylamine*, les éthers homopyruviques redonnent l'oxime qui a servi à les obtenir.

Lorsqu'on les ajoute à une solution aqueuse de chlorhydrate de *semicarbazide* et d'acétate de soude, les éthers homopyruviques donnent aisément des *semicarbazones* généralement bien cristallisées, mais on obtient encore plus facilement ces dernières en

(1) Aristow et Demianow, *Journ. der russ. chem. Ges.*, 1887, t. **19**, p. [illegible]
(2) Bouveault et Wahl, *Bull. Soc. chim.* (3), 1901, t. **25**, p. 1081 à 1082.
(3) Gluksmann, *Mon. f. Ch.*, 1889, t. **10**, p. 771; et *Bull. Soc. chim.* 1890, t. **53**, p. 886.

façon suivante : on dissout 1gr,5 (1/50 de mol.) de semicarbazide pure (base libre) dans 3 gr. d'eau additionnée de quelques gouttes d'acide acétique, puis on ajoute à la solution la quantité correspondante, soit 1/50 de molécule, de l'éther cétonique à caractériser. La masse s'échauffe légèrement et bientôt la semicarbazone se dépose. Après une douzaine d'heures de contact à la température ordinaire, les cristaux sont essorés, séchés et purifiés.

Les *acides homopyruviques* distillent dans le vide sans décomposition; ils sont incolores et liquides ou fondent à basse température. Traités par l'*hydroxylamine*, ils donnent l'oximido-acide, identique à celui qu'on obtient au cours de la préparation de l'oximido-éther ou par saponification de ce dernier. Avec la *phénylhydrazine*, ils donnent des phénylhydrazones très peu solubles dans l'eau et solubles dans la soude étendue d'où on peu les reprécipiter par acidification. Traités par la *semicarbazide*, de la même manière que leurs éthers, ils réagissent encore plus énergiquement que ces derniers pour donner des semicarbazones cristallisées qui ne sont réellement avantageuses comme produits d'identification qu'à partir de l'acide isobutylpyruvique ; au-dessous de ce terme les semicarbazones d'acides sont peu solubles et cristallisent mal.

Réduits par l'amalgame de sodium, les acides homopyruviques donnent, suivant la réaction classique, les acides α-alcools correspondants, généralement solides.

C. — *Produits préparés.*

1° *Dérivé de l'éthylacétylacétate d'éthyle : α-céto-butyrate d'éthyle* C^3H^5-CO-$CO^2C^2H^5$. — Aristow et Demianow (*loc. cit.*) ont déjà signalé la formation de cet éther dans l'oxydation de l'α-oxybutyrate d'éthyle. Nous l'avons obtenu en très petite quantité comme produit secondaire dans l'action lente et prolongée de l'acide chlorhydrique sur un mélange d'éthylbutyryl-acétate d'éthyle et d'azotite de soude en solution aqueuse.

Cet éther est très facilement saponifiable ; il est assez soluble dans l'eau et bout vers 75° sous 20 mm. et à 162° sous 760 mm. Trouvé : C, 55.55 ; H, 7.99 — calculé pour $C^6H^{10}O^3$: C, 55.88 ; H, 7.69.

2° *Dérivés du propyl-acétyl-acétate d'éthyle : α-céto-valérate d'éthyle* C^3H^7-CO-$CO^2C^2H^5$. — Cet éther, qui bout de 72 à 77° sous 10 mm., étant relativement soluble dans l'eau et très facilement saponifiable ne peut être obtenu qu'avec un rendement de

10 à 15 0/0 par les cristaux des chambres de plomb en liqueur formique humide. Le reste de la molécule (environ 80 0/0) se perd à l'état d'acide α-céto-valérique dans la solution de carbonate de soude avec laquelle, après avoir chassé l'acide formique, on lave le produit à rectifier.

On peut mettre en évidence et caractériser l'acide dissous en neutralisant ces eaux alcalines avec de l'acide acétique et en ajoutant quelques centimètres cubes de phénylhydrazine. Bientôt, la *phénylhydrazone* correspondante $C^3H^7-C(CO^2H)N-NH-C^6H^5$ se dépose en poudre jaunâtre et, après cristallisation dans un mélange de benzine et de pétrole 60-80, elle fond nettement à 98°, comme l'avait déjà constaté Brünner (1).

Nous avons caractérisé l'α-céto-valerate d'éthyle par la *semicarbazone* $C^3H^7-C(CO^2C^2H^5)=N-NH-CO-NH^2$ qui se dépose, par refroidissement d'un mélange de benzine et de pétrole 60-80, en fines aiguilles renfermant de la benzine de cristallisation. Après séchage à l'étuve à 110° pour éliminer le dissolvant, elle fond à 137-138° (139-140° corr.) sur le bain de mercure. Trouvé : C, 47.52; H, 7.63; N, 20.63 — calculé pour $C^8H^{15}O^3N^3$: C, 47.76; H. 7.40 N, 20.90.

3° *Dérivés du propylacétylacétate d'isobutyle : α-céto-valérate d'isobutyle* $C^3H^7-CO-CO^2(C^4H^9$ iso). — Alors que l'éther éthylique correspondant ne s'obtient qu'avec un rendement de 10 à 15 0/0 par la désoximation à l'aide des cristaux des chambres de plomb en liqueur formique humide, l'éther isobutylique, dont la molécule est plus grosse et qui par suite est moins facilement saponifiable, s'obtient dans de meilleures conditions. En partant de 60 gr. d'oxime on recueille 20 gr. de l'éther cétonique désiré, ce qui représente un rendement d'environ 30 0/0. On retrouve 9 gr. d'oxime inaltérée et environ 40 0/0 de la quantité traitée reste comme précédemment perdue à l'état d'acide éthylpyruvique dans les eaux de lavage. Il ne se forme pas plus de 2 gr. de produits supérieurs sans intérêt et autant de goudrons.

L'*éthylpyruvate d'isobutyle* bout à 87-88° sous 11 mm. et ne semble pas être saponifié comme ses homologues inférieurs au cours de la rectification ; $D_0^4 = 0.973$. Trouvé : C, 62.49 ; H, 9.52 — calculé pour $C^9H^{16}O^3$: C, 62.79 ; H, 9.30.

Sa *semicarbazone* $C^3H^7-C(CO^2C^4H^9)=N-NH-CO-NH^2$ est soluble dans l'alcool étendu bouillant et se dépose par refroidissement au-dessous de 0° d'un mélange de benzine et de pétrole en pe-

(1) Brünner, *Mon. f. Ch.*, 1894, t. 15, p. 751.

lettes brillantes qui, séchées à l'étuve à 90°, perdent le dissolvant qu'elles retiennent, prennent un aspect mat et fondent alors nettement à 135-136° (137-138° corr.) sur le bain de mercure. Trouvé : C, 52.37 ; H, 8.44 ; N, 18.39 — calculé pour $C^{10}H^{19}O^3N^3$: C, 52.40 ; H, 8.29 ; N, 18.34.

1° *Dérivés de l'isobutyl-acétylacétate d'éthyle : α-céto-isocaproate d'éthyle* $(CH^3)^2=CH-CH^2-CO-CO^2C^2H^5$. — La désoximation de l'éther α-oximidé correspondant à l'aide des cristaux des chambres de plomb en liqueur formique humide fournit cet éther avec un rendement net de 40 0/0. On ne retrouve que peu d'oxime inaltérée ; le reste est saponifié.

L'α-céto-isocaproate d'éthyle est un liquide incolore à odeur fraîche bouillant à 74° sous 11 mm. et à 93° sous 25 mm. Comme ses homologues inférieurs, il se saponifie partiellement pendant la distillation et cela explique le chiffre de carbonne un peu faible décelé par l'analyse. Trouvé : C, 59.35 ; H, 8.77 — calculé pour $C^8H^{14}O^3$: C, 60.76 ; H, 8.86.

La *semicarbazone correspondante* ($C^9H^{17}O^3N^3$) constitue des paillettes peu solubles dans le pétrole, fondant à 155-156° (158-159° corr.) sur le bain de mercure après cristallisation dans un mélange de benzine et d'alcool absolu. Trouvé : C, 50.11 ; H, 8.03 ; N, 19.89 — calculé pour $C^9H^{17}O^3N^3$: C, 50.23 ; H, 7,90 ; N, 19.54.

Acide α-céto-isocaproïque $(CH^3)^2=CH-CH^2-CO-CO^2H$. — Cet acide, n'étant pas en toutes proportions miscible à l'eau, constitue le premier terme de la série des acides homopyruviques susceptibles d'être obtenus par saponification de leurs éthers à l'aide de solutions alcalines. Après acidification de cette solution alcaline on peut extraire, par des épuisements répétés à l'éther ordinaire, une partie de l'acide α-céto-isocaproïque qui reste dissous dans l'eau mais on en perd encore une quantité appréciable.

Il est préférable d'avoir recours au procédé de saponification qu'avaient déjà employé MM. Bouveault et Wahl (*loc. cit.*) pour saponifier leur diméthylpyruvate d'éthyle : il suffit de chauffer en tube scellé avec dix fois son poids d'eau pure à 150-160°, pendant 6 heures au moins, l'éther correspondant ; ensuite, on évapore l'eau dans le vide et on rectifie directement sans autre traitement. L'acide isopropylpyruvique ainsi obtenu bout à 84-85° sous 15 mm. et fond à — 1°,5. Trouvé : C, 55.95 ; H, 7.99 — calculé pour $C^6H^{10}O^3$: C, 55.38 ; H, 7.69. Vraisemblablement, cet acide renfermait encore une trace d'éther non saponifié que ne saurait enlever la rectification.

La *semicarbazone de cet acide* $(CH^3)^2$=CH-CH^2-C(CO^2H) : N^3H^3CO, très peu soluble dans tous les réactifs, se dépose en poudre de l'eau alcoolisée bouillante et fond vers 195-200° (205° corr.) quand on la projette sur le bain de mercure. Chauffée lentement, elle se décompose bien avant cette température. Trouvé : C, 44.62 ; H, 7.20 ; N, 22.35 — calculé pour $C^7H^{13}O^3N^3$: C, 44,92 ; H, 6.95 ; N, 22.46.

5° *Dérivés de l'isoamyl (synthétique) acétylacétate d'éthyle : α-céto-isoheptylate d'éthyle* $(CH^3)^2$=CH(CH^2)^2-CO-$CO^2C^2H^5$. — On peut l'obtenir par l'alcool chlorhydrique en tube scellé (voir V° mémoire), mais on le prépare plus facilement par les cristaux des chambres de plomb en liqueur formique humide : 45 gr. d'oxime [obtenue en partant de l'isoamyl (*synthéthique*) acétylacétate d'éthyle] fournissent 28 gr. d'éther cétonique, soit un rendement net de 70 0/0 par rapport à la théorie. On trouve en outre 5 gr. d'acide isobutylpyruvique, 2 gr. de résidus et 4 ou 5 gr. d'oxime inaltérée.

L'α-céto-isoheptylate d'éthyle bout à 93-94° sous 12 mm. et présente une odeur éthérée assez agréable. Il est beaucoup moins facilement saponifiable que ses homologues inférieurs ; $D_0^4 = 0,979$. Trouvé : C, 62.51 ; H, 9.49 — calculé pour $C^9H^{16}O^3$: C, 62.79 H, 9.30.

Sa *semicarbazone* C^5H^{11}(iso)-C($CO^2C^2H^5$)=N^3H^3CO se présente sous forme de paillettes après cristallisation dans un mélange de benzine et d'alcool. Elle fond à 159° (162-163° corr.) sur le mercure. Trouvé : C, 52.64 ; H, 8.36 ; N, 18.16 — calculé pour $C^{10}H^{19}O^3N^3$: C, 52.40 ; H, 8.29 ; N, 18.34.

L'*acide α-céto-isoheptylique* ($C^7H^{12}O^3$) a déjà été décrit par Fittig et Kaehlbrandt (1). Nous l'avons obtenu en saponifiant l'éther éthylique correspondant par agitation à froid avec une solution de potasse à 4 0/0. En acidifiant la solution alcaline, on précipite l'acide qui se laisse facilement extraire à l'éther ordinaire. On le rectifie dans le vide ; il distille sans décomposition à 101-102° sous 12 mm. et fond à 22° comme Fittig et Kaehlbrandt l'ont signalé.

La *semicarbazone de cet acide* ($C^8H^{15}O^3N^3$) se dépose en poudre qu'on peut faire recristalliser dans l'alcool étendu et fond vers 200° (205°,5 corr.) en se décomposant, sur le bain de mercure. Trouvé :

(1) Fittig et Kaehlbrandt, *Lieb. Ann. Ch.*, 1899, t. **305**, p. 60; et extr. *Bull. Soc. chim.* (3), 1899, t. **22**, p. 571.

C, 47.45 ; H, 7.42 ; N, 21.02 — calculé pour $C^8H^{15}O^3N^3$: C, 47.76 ; H, 7.46 ; N, 20.90.

6° *Dérivés de l'octyl (secondaire) acétylacétate d'éthyle : méthyl-hexylpyruvate d'éthyle* C^6H^{13}-CH(CH^3)-CO-$CO^2C^2H^5$. — La désoximation, par les cristaux des chambres de plomb et l'acide formique humide de l'oximido-éther correspondant se fait plus lentement et moins complètement que dans le cas de l'homologue précédent : 40 gr. d'oxime donnent 20 gr. d'éther cétonique, ce qui représente un rendement de 55 0/0. On retrouve 6 gr. de produit inaltéré, 5 gr. d'acide cétonique et 2 gr. de goudron.

Ce nouvel éther bout (sans présenter la saponification partielle constatée avec les homologues inférieurs) à 123-124° sous 12 mm. C'est un liquide mobile dont l'odeur rappelle celle des dérivés octyliques ; $D_0^4 = 0{,}944$. Trouvé : C, 67.41 ; H, 10.57 — calculé pour $C^{12}H^{22}O^3$: C, 67.29 ; H, 10.28. Traité par la semicarbazide, cet éther cétonique donne une semicarbazone qui reste visqueuse et qu'on ne peut purifier.

L'*acide méthylhexylpyruvique* $C^{10}H^{18}O^3$ s'obtient comme l'homologue précédent et constitue une huile légèrement visqueuse bouillant sans décomposition à 124-125° sous 9 mm. ; $D_0^4 = 0{,}991$. Trouvé : C, 64.70, H, 10.03 — calculé pour $C^{10}H^{18}O^3$: C, 64.51 ; H, 9.67.

La *semicarbazone de cet acide* ($C^{11}H^{21}O^3N^3$) constitue un dérivé plus caractéristique que les semicarbazones des acides précédents, car son point de fusion, 119-120° (121-121°,5 corr.) sur le bain de mercure, est beaucoup plus net que ceux fournis jusqu'alors par les semicarbazones des autres acides α-cétoniques que nous connaissons. Elle se dépose en petits cristaux de la benzine où elle est assez soluble même à froid et se dissout facilement dans l'alcool ordinaire et dans l'alcool méthylique ; elle est très peu soluble dans le pétrole, même à chaud. Trouvé : C, 53.91 ; H, 8.88 ; N, 17.66 — calculé pour $C^{11}H^{21}O^3N^3$: C, 54.32 ; H, 8.64 ; N, 17.29.

(Laboratoire de chimie organique de la Sorbonne.)

N° 221. — Préparation des acides β-cétoniques α-substitués et des monocétones de la série grasse (VII) ; par **MM. L. BOUVEAULT** et **René LOCQUIN**.

M. Cérésole (1) a montré que les premiers termes des éthers acétylacétiques substitués, agités à froid avec de la potasse

1 CÉRÉSOLE, *D. ch. G.*, 1882, t. **15**, p. 1326 et 1871 ; *Bull. Soc. chim.*, 1882, t. **38**, p. 390 ; et 1883, t. **39**, p. 35.

aqueuse à 2,5 0/0, sont saponifiés régulièrement pour donner un acide β-cétonique et de l'alcool. Mais on sait que ce procédé de saponification devient inapplicable dès que, dans les éthers acétylacétiques α-substitués, le radical de substitution possède plus de 5 atomes de carbone. On échoue totalement encore, quelle que soit la valeur du radical de substitution, lorsqu'on veut saponifier de la même manière les éthers acylacétiques substitués du type $R'\text{-}CO\text{-}\overset{R}{\underset{|}{C}}H\text{-}CO^2C^2H^5$ dont nous avons parlé antérieurement. Dans ces derniers cas, en effet, sous l'action de l'alcali l'éther β-cétonique est intégralement décomposé en monocétone, anhydride carbonique et alcool.

Or, une observation sur laquelle nous avons attiré l'attention dans notre deuxième mémoire nous a permis de réaliser la saponification normale des éthers β-cétoniques α-monosubstitués quelque soit leur condensation moléculaire.

Nous avons dit précédemment qu'on prépare très aisément les éthers α-oximidés $R\text{-}C(NOH)\text{-}CO^2C^2H^5$ en dissolvant à froid les éthers β-cétoniques α-substitués dans l'acide sulfurique et en faisant intervenir un agent nitrosant au sein de cette solution; nous nous avons fait remarquer que si on laisse la température s'élever au moment de la dissolution de l'éther cétonique dans l'acide sulfurique, *toutes les autres conditions expérimentales restant cependant les mêmes*, on obtient une certaine quantité d'acide α-oximidé d'autant plus grande que la température s'est élevée davantage. La seule variante introduite dans le traitement était *antérieure à la nitrosation*, le résultat constaté indique évidemment que l'*échauffement de la masse lors de la dissolution de l'éther dans l'acide sulfurique a entraîné une saponification partielle* et cela sans formation d'acétone et sans départ de CO^2, puisqu'ultérieurement la nitrosation fournit un acide α-oximidé.

Nous avons imaginé d'utiliser cette observation pour réaliser la saponification régulière des éthers β-cétoniques et pour obtenir les acides correspondants et voici comment nous avons atteint le but désiré :

A. *Saponification des éthers β-cétoniques.* — On introduit dans un ballon une quantité d'acide sulfurique concentré égale à 4 ou 5 fois au moins le poids d'éther cétonique et l'on porte à l'aide d'un bain-marie, cet acide sulfurique à environ 85-90°. Lorsque cette température est atteinte, on verse *d'un seul coup* dans le liquide chaud, et en remuant aussitôt, tout l'éther β-céto-

nique à traiter. Par cette addition brusque, la température s'élève encore; on retire alors la solution du bain-marie et on la laisse refroidir un peu en l'agitant de temps à autre ce qui produit une mousse assez abondante. Dès qu'on perçoit l'odeur d'acide sulfureux ou d'acétone, ce qui a généralement lieu au bout de 4 ou 5 minutes, on refroidit rapidement sous un courant d'eau et l'on verse sur de la glace pilée. On extrait à l'éther la couche huileuse qui se précipite et on lave la solution éthérée au carbonate de soude. Ce dernier dissout seulement l'acide β-cétonique et laisse en solution dans l'éther le composé cétonique inaltéré et le peu d'acétone formée. La quantité d'éther β-cétonique non saponifié représente à peine le 1/4 de la quantité traitée; quant à la quantité de monocétone obtenue, avec un peu d'habitude de la réaction, on peut arriver à la rendre négligeable. En acidifiant la solution carbonatée avec de l'acide sulfurique à 20 0/0, on précipite l'acide β-cétonique qui se présente généralement sous forme d'huile parfois cristallisable qu'on peut décanter ou extraire à l'éther ordinaire.

Ce procédé de saponification réussit avec tous les éthers β-cétoniques α-monosubstitués, mais n'est réellement avantageux qu'à partir des acides en C^8 qui commencent seulement à être suffisamment peu solubles dans l'eau pour qu'on puisse les en extraire. Les acides de poids moléculaire plus faible, étant trop solubles, restent perdus dans la grande quantité de liquide qu'on est obligé d'employer pour diluer l'acide sulfurique mis en œuvre.

En un mot, cette manière d'opérer complète de la façon la plus heureuse celle de M. Cérésole, puisque le procédé de saponification lente par les alcalis étendus et froids cesse précisément d'être applicable lorsque le procédé de saponification brusque par l'acide sulfurique chaud et concentré commence à le devenir.

Propriétés des acides β-cétoniques du type R-CO-CH(R')-CO^2H. — Lorsque ces acides sont mis en liberté ils se décomposent lentement et spontanément, comme tous leurs congénères, en monocétone et anhydride carbonique suivant l'équation classique :

$$R\text{-}CO\text{-}CH(R')\text{-}CO^2H = R\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}R' + CO^2.$$

A la température du laboratoire, cette décomposition paraît plus rapide dans le vide qu'à la pression ordinaire; elle est presque immédiate à chaud et rend par suite impossible toute distillation de ces composés.

Lorsque les acides β-cétoniques ne sont pas isolés du milieu

sulfurique où ils ont pris naissance leur stabilité est beaucoup plus grande. On peut, par exemple, maintenir cette solution sulfurique pendant plus d'un quart d'heure à la température de 100° sans constater une décomposition notable et on peut la conserver intacte pendant plusieurs jours si on la laisse à la température ordinaire.

Ce fait est très probablement dû à ce que l'acide sulfurique produit, en même temps que la saponification du carboxéthyle, l'énolisation de la molécule et l'éthérification de la fonction énolique ainsi créée :

$$R\text{-}C(OH)=C(R')\text{-}CO^2C^2H^5 + 2SO^4H^2 = R\text{-}C(O\text{-}SO^2\text{-}OH)=C(R')\text{-}CO^2H + SO^2(OC^2H^5)(OH) + H^2O$$

de sorte qu'en réalité on n'aurait plus en solution un composé β-cétonique proprement dit mais un éther sulfurique d'énol. Un semblable éther sulfurique devant se décomposer au contact d'un grand excès d'eau, l'acide β-cétonique se trouve régénéré lorsqu'on verse la solution sur la glace :

$$R\text{-}C(O\text{-}SO^2\text{-}OH)=C(R')\text{-}CO^2H + H^2O = R\text{-}CO\text{-}C(R')\text{-}CO^2H + SO^2(OH)(OH).$$

B. *Préparation des monocétones.* — Après avoir, comme nous venons de l'indiquer, isolé les acides β-cétoniques, on peut décomposer ceux-ci par la chaleur pour obtenir très pures les monocétones correspondantes formées avec départ de CO^2 d'après l'équation que nous avons écrite plus haut. Mais pour arriver au même résultat il est beaucoup plus avantageux de ne pas effectuer la série des opérations dont nous venons de parler.

Le moyen que nous avons jugé le plus pratique pour obtenir, en quelques instants, la monocétone correspondant à un éther β-cétonique quelconque consiste à dissoudre brusquement ce dernier dans l'acide sulfurique chaud et concentré comme s'il s'agissait de produire la saponification normale, puis, au lieu de verser sur de la glace, à verser simplement dans un volume d'eau égal à environ une fois et demie ou deux fois celui de l'acide sulfurique employé et à faire passer aussitôt dans la masse un courant de vapeur d'eau.

L'acide β-cétonique mis en liberté par l'addition d'eau est alors décomposé par la chaleur, et l'acétone formée se trouve entraînée par le courant de vapeur avec la petite quantité d'éther β-cétonique non saponifié. On recueille les distillats, on décante la

couche huileuse après l'avoir rassemblée au besoin par agitation à l'éther ordinaire et on la rectifie. La monocétone obtenue, possédant un point d'ébullition qui est d'environ 40 à 50° plus bas que celui de l'éther β-cétonique dont elle dérive, se sépare aisément de la petite quantité de ce dernier qu'on retrouve inaltérée. Nous avons vérifié la généralité de ce procédé en partant d'éthers β-cétoniques variés dont la plupart ont été décrits antérieurement (1). Nous avons obtenu ainsi avec des rendements moyens de 70 0/0 un certain nombre d'acétones, nouvelles ou non, que nous avons caractérisées par leurs semicarbazones. Ces dernières se forment très aisément de la même façon que les semicarbazones des éthers et des acides α-cétoniques dont nous avons parlé dans le mémoire précédent (n° VI) mais, comme l'a déjà fait remarquer Dilthey (2), leur point de fusion varie suivant le mode de chauffage. Toutes les constantes que nous relatons ci-dessous ont été prises sur le bain de mercure en notant le *point de fusion instantanée*, c'est-à-dire celui auquel la substance fond en moins d'une seconde lorsqu'on la projette sur la surface chaude.

C. *Produits obtenus :* 1° *Cétone dérivant de l'éther propylacétylacétique ou hexanone-2.* — Cette monocétone bien connue fournit une semicarbazone qui se dépose, d'un mélange d'éther de pétrole 60-80° et d'alcool bouillant, en paillettes fondant à 125-126° (127° corr.). Trouvé : C, 53.32; H, 9.62; N, 26.48 — calculé pour $C^7H^{15}ON^3$: C, 53.50; H, 9.55; N, 26.75.

2° *Cétone dérivant de l'éther amyl (normal) acétylacétique ou octanone-2.* — Elle bout à 172-173° comme l'ont indiqué de nombreux auteurs. Sa *semicarbazone* cristallise comme la précédente et fond à 121-121°,5 (122-123° corr.). Trouvé : C, 57.90; H, 10.32; N, 22.80 — calculé pour $C^9H^{19}ON^3$: C, 58.38; H, 10.27; N, 22.70.

3° *Cétone dérivant de l'éther éthyl-isovérylacétique ou de l'éther isopropylbutyrylacétique : méthyl-2-heptanone-4*

$$(CH^3)^2=CH-CH^2-CO-C^3H^7.$$

— Elle possède une odeur fraîche légèrement camphrée et bout à 155° sous 750 mm. comme l'a déjà signalé Wagner.

La *semicarbazone correspondante* (qui est la même quelque soit l'éther β-cétonique employé comme matière première) cristallise, dans un mélange de pétrole 60-80° et de benzine, en fines

(1) Bouveault et Locquin. *Bull. Soc. chim.* (3), 1904, t. 31, p. 588 et suiv.
(2) Dilthey, *D. ch. G.*, 1901, t. 34, p. 2115-2125.

aiguilles fondant à 122° (124° corr.). Trouvé : C, 58.47; H, 10.53; N, 22.48 — calculé pour $C^9H^{19}N^3O$: C, 58.38; H, 10.27; N, 22.70.

4° *Cétone dérivant de l'éther méthylcaproylacétique ou octanone-3* C^5H^{11} (norm.) -CO-C^2H^5. — Ce composé constitue un liquide mboile à odeur de fruits et bout à 167-168° bien que d'autres auteurs relatent un point d'ébullition d'un ou deux degrés plus bas.

M. Schimmel (1) a signalé l'existence de cette cétone dans l'essence de lavande et il l'a caractérisée par la semicarbazone correspondante. Nous avons constaté chacun de notre côté, MM. Schimmel et nous, que la semicarbazone obtenue à l'aide du produit d'origine synthétique est identique à la semicarbazone d'origine naturelle. L'une et l'autre se dissolvent très facilement dans l'éther à froid et se déposent de la ligroïne bouillante en paillettes fondant à 115-116° (117-117°,5) corr.) quand on les projette sur le bain de mercure. Trouvé : C, 58.43; H, 10.52; N, 29.98 — calculé pour $C^9H^{19}N^3O$: C, 58.38; H, 10.27; N, 22.70.

5° *Cétone dérivant de l'éther méthyl-isocaproyl (naturel) acétique ou isoamyl (ordinaire) éthyl-cétone* C^5H^{11} (ordin.) -CO-C^2H^5. — Cette acétone déjà préparée par Ponzio et de Gaspari [*Gazz. chim. ital.*, t. 28 (II)] possède une odeur légèrement camphrée, bout à 163°,5 et fournit une *semicarbazone* qui se comporte comme la précédente mais qui fond à 130-131° (132-133° corr.). Trouvé : C, 58.49; H, 10.31; N, 22.82 — calculé pour $C^9H^{19}ON^3$: C, 58.38; H, 10.27; N, 22.70.

6° *Cétone dérivant de l'éther éthyl-caproylacétique ou nonanone-6* C^5H^{11} (norm.) -CO-C^3H^7. — Ce composé n'est pas mentionné dans les différents répertoires de chimie. Il constitue un liquide incolore mobile, d'odeur fraîche et bout à 75-76° sous 10 mm.; $D_0^4 = 0{,}837$. Trouvé : C, 75.57; H, 12.77 — calculé pour $C^9H^{18}O$: C, 76.05; H, 12.67.

La *semicarbazone correspondante* se présente sous forme de petites lamelles blanches cristallisant par évaporation d'un mélange d'éther et de ligroïne et fondant à 73-74°. Trouvé : N, 21.43 — calculé pour $C^{10}H^{21}ON^3$: N, 21.11.

7° *Cétone dérivant de l'éther octyl (secondaire) acétylacétique ou méthyl-4-décanone-2* C^6H^{13}-CH(CH^3)-CH^2-CO-CH^3. — Cette monocétone encore très mobile a une odeur légèrement graisseuse et bout à 115° sous 25 mm. Sa *semicarbazone* se dépose de la

(1) *Bulletin de la maison Schimmel*, avril et novembre 1903, p. 49.

benzine bouillante en cristaux incolores fondant à 66°. Trouvé : C, 63.52; H, 11.08; N, 18.53 — calculé pour $C^{12}H^{24}ON^3$: C. 63.71; H, 10.62; N, 18.58.

8° *Acétone dérivant de l'éther capryl-caproylacétique ou méthyl-7-tétradécanone-9* C^6H^{13}-CH(CH³)-CH²-CO-C^5H^{11}. — Cette nouvelle cétone constitue un liquide incolore légèrement visqueux possédant une odeur graisseuse et bouillant à 143-144° sous 9 mm.; $D_0^4 = 0{,}845$. Trouvé : C, 79.28; H, 13.59 — calculé pour $C^{15}H^{30}O$: C, 79.64; H, 13.28. Nous n'avons pû obtenir la semicarbazone correspondante à l'état cristallisé.

(Laboratoire de chimie organique de la Sorbonne.)

N° 222. — Préparation des monoximes d'α-dicétones R-CO-C(NOH)-R' (VIII);

par **MM. L. BOUVEAULT et René LOCQUIN.**

M. Cérésole (1), reprenant et précisant des recherches antérieures de Meyer et Züblin (2), a très nettement établi que les acides acétylacétiques α-monosubstitués ou leurs sels alcalins traités par l'acide nitreux fournissent les monoximes d'α-dicétones ou isonitrosocétones du type CH³-CO-C(NOH)R' d'après l'équation :

$$CH^3\text{-}CO\text{-}CH(R')\text{-}CO^2H + NO^2H = CH^3\text{-}CO\text{-}C(NOH)\text{-}R' + CO^2 + H^2O.$$

Mais M. Cérésole n'a pu, comme l'on sait, vérifier ce fait qu'avec les premiers termes des acides α-alcoyl-acétylacétiques d'abord parce que son procédé de saponification en liqueur alcaline des éthers correspondants ne lui permettait pas d'obtenir les acides de poids moléculaire élevé et ensuite parce qu'à l'époque de ses expériences on ne connaissait pas les acides du genre R-CO-CH(R')-CO^2H ou acides α-alcoyl-acylacétiques dont nous avons donné une méthode de préparation dans le mémoire précédent.

La nitrosation de ces derniers acides est particulièrement intéressante en ce sens qu'elle doit fournir les isonitrosocétones du type général R-CO-C(NOH)-R' (ou R et R' peuvent être des radicaux alcooliques gras absolument quelconques) alors qu'on ne possède actuellement aucun autre moyen de préparer, *d'une façon sûre*, de

(1) Cérésole, *D. ch. G.*, 1882, t. 15, p. 1326 et 1871; extrait *Bull. Soc. chim.* 1882, t. 38, p. 390; 1883, t. 39, p. 35.

(2) V. Meyer et Züblin, *D. ch. G.*, 1878, t. 11, p. 692; et *Bull. Soc. chim.*, 1879, t. 31, p. 301.

semblables composés. Sans doute, la méthode de Claisen (1) employée aussi par Manasse, Behr-Bregowski (2), G. Ponzio et de Gaspari (3), permet d'obtenir certains d'entre eux; elle consiste comme l'on sait, à faire réagir, sur les acétones aliphatiques de la forme $R\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}R'$, l'acide nitreux naissant obtenu en décomposant la quantité correspondante de nitrite d'amyle par l'éthylate de soude ou mieux par l'acide chlorhydrique.

Dans ces conditions le groupe NOH se place toujours sur un des deux atomes de carbone voisins du groupe CO, et MM. Ponzio et de Gaspari ont nettement établi que l'action de l'acide nitreux se porte exclusivement du côté de la chaîne la plus courte lorsque, dans la monocétone $R\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}R'$, R diffère de R' par au moins six atomes de carbone ou lorsque R étant une chaîne normale R' est une chaîne « *iso* », c'est-à-dire terminée par la ramification $CH=(CH^3)^2$ dans laquelle d'ailleurs le groupement CH= tertiaire n'est jamais attaqué. Par exemple l'éthylpentadécylcétone $C^2H^5\text{-}CO\text{-}C^{15}H^{31}$ donne exclusivement l'isonitrosocétone

$$CH^3\text{-}C(NOH)\text{-}CO\text{-}C^{15}H^{31};$$

de même l'éthylisobutylcétone $C^2H^5\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}CH=(CH^3)^2$ donne exclusivement $CH^3\text{-}C(NOH)\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}CH=(CH^3)^2$. Mais, lorsque la chaîne est normale et que la condensation moléculaire de R est la même ou presque la même que celle de R', il se forme *toujours* un mélange de deux isonitrosocétones isomères qu'on ne peut séparer. Par exemple avec l'éthylpropylcétone $C^2H^5\text{-}CO\text{-}C^3H^7$ on aura :

$$CH^3\text{-}C(NOH)\text{-}CO\text{-}C^3H^7 \quad \text{et} \quad C^2H^5\text{-}CO\text{-}C(NOH)\text{-}C^2H^5.$$

Ce résultat suffit pour faire écarter ce procédé de nitrosation dans la plupart des cas.

En cherchant à réaliser la préparation des isonitrosocétones de ce type général $R\text{-}CO\text{-}C(NOH)R'$ en partant des éthers β-cétoniques correspondants, nous avons constaté que la règle spécifiée par M. Cérésole se vérifie aussi bien pour les acides α-alcoylacylacétiques que pour les acides α-alcoylacétylacétiques et cela dans tous les cas pourvu toutefois que l'acide considéré renferme moins de 15 atomes de carbone. Nous avons pu obtenir ainsi un certain

(1) Claisen et Manasse, *D. ch. G.*, 1887, t. **20**, p. 252; 1889, t. **22**, p. 526 et *Bull. Soc. chim.*, 1887, t. **47**, p. 768; 1889, t. **2**, p. 262.

(2) Behr-Bregowski, *D. ch. G.*, 1897, t. **30**, p. 1515; et *Bull. Soc. chim.*, 1897, t. **18**, p. 1324.

(3) Ponzio et de Gaspari, *Gazz. chim. ital.*, 1897, t. **27** (II), p. 271; 1898, t. **28** (II), p. 269 à 279.

nombre de monoximes d'α-dicétones qui seront décrites ultérieurement et nous avons constaté, qu'au point de vue de la méthode à employer pour atteindre le résultat cherché, il y a deux cas à envisager suivant que l'acide β-cétonique à nitroser *est ou n'est pas soluble dans l'eau* (1).

1° *Cas des acides β-cétoniques solubles dans l'eau.* — C'est en général le cas des acides qui possèdent moins de 8 à 9 atomes de carbone (termes inférieurs à l'acide amyl-acétylacétique $C^9H^{16}O^3$ par exemple). Sur ce point, nous n'avons rien à changer aux indications de M. Cérésole, indications qui sont beaucoup plus précises et beaucoup plus rationnelles que celles qu'a formulées plus récemment M. H. de Pechmann (2).

Voici comment, en partant des éthers β-cétoniques nous avons obtenu les meilleurs rendements :

On saponifie à froid l'éther β-cétonique en l'agitant avec la quantité théorique de soude ou de potasse à 2.5 0/0 ; on extrait à l'éther ce qui n'est pas saponifié et le peu d'acétone formée, puis, on fait agir l'acide nitreux sur le sel alcalin ainsi obtenu en solution aqueuse. Pour ce traitement il est avantageux d'additionner la masse de la quantité théorique d'azotite de soude dissous dans l'eau et d'acidifier peu à peu, par l'acide sulfurique à 20 0/0, en refroidissant et en agitant énergiquement.

On peut encore, comme nous l'avons constaté, refroidir à la température de 0° et traiter simplement la solution saline par un courant de chlorure de nitrosyle. Au contact de l'eau ce dernier se décompose en acide chlorhydrique qui se combine au métal et en acide azoteux qui nitrose l'acide β-cétonique.

L'une de ces opérations terminée on extrait à l'éther l'oxime formée ; après avoir lavé celle-ci au carbonate de soude étendu et à l'eau, on la rectifie dans le vide. Le rendement, par rapport à la quantité d'acide β-cétonique réellement traité, est intégral ; tout excès d'agent nitrosant le diminue par suite de la formation de produits plus complexes et surtout d'une quantité plus ou moins grande d'α-dicétone reconnaissable à sa couleur jaune, passant

(1) Étant donné un éther β-cétonique, on se rend aisément compte de la catégorie dans laquelle on doit classer l'acide correspondant en saponifiant par l'acide sulfurique chaud et concentré, comme nous l'avons exposé plus haut, un petit échantillon de l'éther en question.

(2) H. DE PECHMANN, *D. ch. G.*, 1887, t. 20, p. 3162 et 3213 ; 1888, t. 21, p. 1412 ; et *Bull. Soc. chim.*, 1888, t. 49, p. 489. — Voir aussi R. OTTE et H. de PECHMANN, *D. ch. G.*, 1889, t. 22, p. 2115.

au début de la rectification et résultant d'une saponification partielle du groupement NOH par l'acide nitreux.

2° *Cas des acides β-cétoniques insolubles dans l'eau.* — Etant en possession d'un de ces acides obtenu par saponification de l'éther correspondant (voir le mémoire antérieur), il importe d'observer certaines conditions expérimentales pour le transformer en isonitrosocétone.

Si l'on se contente de dissoudre cet acide dans un alcali, d'ajouter l'azotite de soude puis un acide fort, ou, ce qui revient au même, de maintenir par agitation l'acide en suspension dans l'eau et de faire intervenir l'agent nitrosant dans ce milieu hétérogène, on recueille bien un peu d'isonitrosocétone mais il se forme aussi de la monocétone mélangée d'α-dicétone, la première résultant de la décomposition de l'acide β-cétonique, la seconde, de la saponification de l'oxime sous l'action très énergique, comme nous le savons de l'acide azoteux lui-même. Lorsqu'on cherche à opérer à chaud, quelles que soient les précautions prises, on ne fait plus d'oxime du tout et l'on ne retrouve que de la monocétone.

Les nombreux essais que nous avons effectués et sur lesquels nous n'insisterons pas nous ayant montré que pour atteindre le résultat désiré il était indispensable d'effectuer la nitrosation *à froid*, d'une façon aussi régulière et aussi progressive que possible et d'éviter en outre tout excès de réactif, nous avons été amenés à chercher un dissolvant approprié et un agent nitrosant bien défini et facilement dosable.

Pour réaliser cette dernière condition, il était indiqué d'abandonner l'acide azoteux et de le remplacer par ses dérivés : par le chlorure ou par le bisulfate de nitrosyle, dont on peut employer une quantité *déterminée* d'une façon aussi lente et aussi ménagée qu'on le désire.

Restait à trouver le meilleur dissolvant : l'alcool et l'acétone devaient être écartés *a priori*; nous ne pouvions non plus songer à employer comme dissolvant les acides étendus ou concentrés car c'aurait été précisément nous placer dans les conditions de formation des oximes pyruviques (Voir II° mémoire). La pyridine, dont nous avons tenté l'emploi, nous ayant donné, même à 0°, d'abondants goudrons nous avons essayé de dissoudre simplement l'acide β-cétonique dans le chloroforme ou l'éther et d'ajouter peu à peu en refroidissant la quantité correspondante de cristaux des chambres de plomb. La réaction devait se passer ainsi :

$$R\text{-}CO\text{-}CH(R')\text{-}CO^2H + SO^4H\text{-}NO = R\text{-}CO\text{-}C(NOH)\text{-}R' + SO^4H^2 + CO^2.$$

et le résultat confirma notre attente. Il ne laisse même plus rien a désirer lorsqu'on remplace l'addition des cristaux des chambres de plomb par un courant de chlorure de nitrosyle dont l'action est beaucoup plus régulière. L'équation précédente devient alors :

$$R\text{-}CO\text{-}CH(R')\text{-}CO^2H + NOCl = R\text{-}CO\text{-}C(NOH)\text{-}R' + HCl + CO^2,$$

et il n'y a plus qu'a déterminer empiriquement les meilleures conditions de dilution et de durée pour que le rendement en monoxime pure soit sensiblement théorique par rapport à la quantité d'acide β-cétonique traitée.

D'une façon générale, la nitrosation doit se faire à une température variant de 0° à 20° et l'on doit refroidir et diluer d'autant plus que le poids moléculaire de l'acide employé est plus faible. Dans aucun cas il n'est nécessaire d'étendre l'acide dans plus de trois fois son volume de dissolvant. Il convient de faire arriver lentement dans la solution éthérée de l'acide cétonique la quantité voulue de chlorure de nitrosyle (1). Ce dernier est aussitôt absorbé. Le liquide, après être resté un certain temps incolore, prend une teinte jaunâtre tandis qu'il se dépose un peu d'eau. Le dégagement gazeux est insignifiant. Lorsque la coloration devient légèrement brune, la réaction est terminée. Avec quelque habitude on saisit aisément cette limite qu'il n'y a pas intérêt à dépasser. On verse alors le tout avec précaution dans un léger excès de carbonate de soude étendu, puis on extrait à l'éther l'oxime formée et on la rectifie dans le vide après l'avoir lavée à l'eau.

Le rendement en isonitrosocétone varie de 80 à 95 0/0 sauf toutefois lorsqu'il s'agit d'acides de poids moléculaire très élevé tels que l'acide octyl (secondaire) caproylacétique $C^{16}H^{30}O^3$. Dans ce dernier cas l'acide nitreux ou ses dérivés ne réagissent plus et cela même à la température ordinaire et lorsqu'on ne fait intervenir aucun dissolvant. On ne recueille plus, quelles que soient les conditions réalisées, que de la monocétone mélangée d'un peu d'α-dicétone et la majeure partie de l'acide reste inaltérée.

La méthode dont V. Meyer et Züblin ont indiqué les principes, que M. Cérésole a précisée et que nous avons généralisée, présente donc une limite d'application.

(1) Le *chlorure de nitrosyle* se prépare très simplement en mélangeant dans un ballon ordinaire la quantité correspondante de cristaux des chambres de plomb et de chlorure de sodium fondu pulvérisé. Le dégagement gazeux commence à froid ; on l'entretient en chauffant au bain-marie le mélange générateur. L'opération ne nécessite aucune surveillance spéciale. On emploie le gaz tel quel.

Il ne sera peut-être pas sans intérêt de faire remarquer que cette limite semble se confondre avec celle à laquelle les acides β-cétoniques cessent d'avoir la force de déplacer l'acide nitreux de ses sels. Au cours de nos divers essais, nous avons en effet constaté que les acides β-cétoniques de poids moléculaire relativement élevé, tel que l'acide *capryl* (secondaire) *acétylacétique* $C^{12}H^{22}O^3$, ont la faculté de décomposer d'*eux-mêmes*, à *la température ordinaire*, les solutions aqueuses de nitrite de soude mais que cette faculté disparaît dans le cas de l'acide *capryl* (second) *caproylacétique*. Cette réaction intéressante en elle-même ne saurait d'ailleurs, comme nous nous en sommes assurés, être avantageusement utilisée pour préparer les isonitrosocétones; il est en effet aisé de se rendre compte que le tiers seulement de l'acide β-cétonique mis en jeu intervient réellement et que les deux autres tiers se trouvent bientôt immobilisés à l'état de sel de soude.

N° 223. — Sur quelques nouvelles monoximes et dioximes d'α-dicétones (IX); par M. René LOCQUIN.

Les nouvelles monoximes d'α-dicétones ou α-isonitrosocétones, obtenues par application des procédés de préparation exposés dans le mémoire précédent, présentent des propriétés en tous points comparables à celles des isonitrosocétones déjà connues. Elles sont généralement incolores quand elles sont pures; les premiers termes sont cristallisés mais fondent à une température relativement basse. Leur point d'ébullition — coïncidence précieuse pour la rectification — est sensiblement le même que celui des éthers éthyliques des acides β-cétoniques ayant servi de matière première.

Traitées par la *semicarbazide*, de la même façon que les éthers ou les acides α-cétoniques (voir VIe mémoire), les monoximes d'α-dicétones donnent des *semicarbazones* qui constituent, en général, des corps peu avantageux pour les identifications; elles sont trop peu solubles et possèdent des points de fusion très élevés, sauf toutefois lorsqu'il s'agit de monoximes ayant une très grosse molécule.

Avec l'*hydroxylamine*, les isonitrosocétones donnent les *dioximes* correspondantes. Le meilleur procédé pour obtenir ces dernières (procédé classique d'ailleurs quoique peu répandu) consiste à dissoudre à l'ébullition un peu plus de la quantité théorique de chlorhydrate d'hydroxylamine dans l'alcool ordinaire additionné

d'une goutte d'acide chlorhydrique, puis d'ajouter la monoxime et à chauffer le tout au bain-marie pendant une heure environ. La dioxime, qui se forme intégralement, est alors précipitée par addition d'eau froide; on l'essore et on la fait recristalliser dans un dissolvant approprié; le pétrole 60-80° additionné de quelques gouttes d'alcool absolu réussit généralement très bien.

Les monoximes ou les dioximes ainsi obtenues fournissent par saponification des groupements oximidés les *α-dicétones* correspondantes, dont nous nous occuperons dans le mémoire suivant.

Produits obtenus (1) : 1° *Isonitrosocétone dérivant de l'acide méthylacétylacétique : Oximido-2-butanone-3* ou *monoxime du diacétyle* CH^3-C(NOH)-CO-CH^3. — Cette isonitrosocétone déjà décrite par de nombreux auteurs et, entre autres, par Von Pechmann (2), s'obtient très aisément par application du procédé Cérésole. Je n'ai rien à modifier aux données publiées; j'ajouterai seulement que distillée dans le vide elle bout sans décomposition à 83° sous 8 mm. Traitée par la semicarbazide elle donne une *semicarbazone* CH^3-C(NOH)-C(CH^3)N-NH-CO-NH^2 qui se dépose en poudre presque insoluble, si ce n'est dans l'acide acétique étendu et qui fond vers 290° (303 corr.) en se décomposant lorsqu'on la projette sur le bain de mercure ou sur le bloc Maquenne. Chauffée lentement elle se décompose dès 260°. Cette décomposition rend très difficile l'appréciation du moment précis de la fusion proprement dite; aussi, Otto Diels (3), qui a déjà préparé ce corps de la même manière que nous, le considère comme fondant à 234-235°. Ce dérivé ne saurait donc constituer un produit avantageux pour les identifications. Trouvé : C, 37.97; H, 6.32; N, 35.44 — calculé pour $C^5H^{10}O^2N^4$: C, 37.67; H, 6.45; N, 34.81 et 34.76.

2° *Isonitrosocétone dérivant de l'acide éthylbutyrylacétique : Oximido-3-heptanone-4* C^2H^5-C(NOH)-CO-C^3H^7. — Ponzio et Borelli (4) ont signalé la formation de l'oximido-3-heptanone-4 dans l'action du nitrite d'amyle additionné d'acide chlorhydrique (procédé Claisen et Manasse) sur la dipropylcétone, mais, ils n'en donnent aucune constante. Nous l'avons obtenue par action du

(1) On trouvera dans ma *Thèse de doctorat ès sciences* (Paris, juin 1904) de plus amples détails sur les divers corps dont il est fait mention ici. (R. L.)

(2) Von Pechmann, *D. ch. G.*, 1888, t. **20**, p. 3162; et extrait *Bull. Soc. chim.*, 1888, t. **49**, p. 489.

(3) Otto Diels, *D. ch. G.*, 1902, t. **35**, p. 349; et extrait *Bull. Soc. chim.* (3), 1902, t. **28**, p. 435.

(4) Ponzio et Borelli, *Gazz. chim. ital.*, 1902, t. **32** (1), p. 419.

chlorure de nitrosyle sur l'acide β-cétonique préparé par saponification sulfurique de l'éther éthylique correspondant (1), mais ce dernier renfermant, comme l'on sait (2), une petite quantité d'éthylacétylacétate d'éthyle que ne peut enlever la rectification, l'isonitrosocétone obtenue n'est pas rigoureusement pure ; ainsi qu'on peut s'en rendre compte par l'analyse ci-dessous, elle renferme encore une trace de l'isonitrosocétone homologue possédant deux atomes de carbone en moins; aussi ne cristallise-t-elle pas. Elle bout vers 107-108° sous 10 mm. Trouvé : C, 57.66 et 57.91 ; H, 9.33 et 9.25 — calculé pour $C^7H^{13}O^2N$: C, 58.74; H, 9.10. En raison de l'impureté du produit nous n'avons pas cherché à en faire directement la dioxime dont nous parlerons lorsque nous nous occuperons de la dicétone correspondante.

3° *Isonitrosocétone dérivant de l'acide propylbutyrylacétique* ou *oximido-4-octanone-5* (*monoxime du dibutyryle*

$$C^3H^7\text{-}C(NOH)\text{-}CO\text{-}C^3H^7.$$

— Obtenue comme la précédente cette monoxime n'est pas plus pure car le *propylbutyrylacétate d'éthyle* (2) qui sert de point de départ renferme du propylacétylacétate d'éthyle. Dans les conditions où nous l'avons obtenue, cette isonitrosocétone bout de 117 à 120° sous 12 mm. et reste liquide. Nous parlerons de la dioxime lorsque nous nous occuperons de la dicétone correspondante (X° mémoire).

4° *Isonitrosocétone correspondant à l'acide isopropylbutyrylacétique* ou *oximido-3-méthyl-2-heptanone-4*

$$(CH^3)^2\text{=}CH\text{-}C(NOH)\text{-}CO\text{-}C^3H^7.$$

— Cette monoxime se forme dans les mêmes conditions que les précédentes et on doit lui appliquer les mêmes observations. Elle bout de 115 à 119° sous 14 mm. et reste également liquide par suite des impuretés qu'elle renferme.

5° *Isonitrosocétone dérivant de l'acide éthylisovalérylacétique* ou *oximido-5-méthyl-2-heptanone-4*

$$(CH^3)^2\text{=}CH\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}C(NOH)\text{-}C^2H^5.$$

— Elle s'obtient avec un rendement net de 80 0/0 par action du chlorure de nitrosyle sur l'acide cétonique. Elle bout à 117-118°

(1) René Locquin, *Bull. Soc. chim.* (3), 1904, t. 31, p. 593-595.

sous 12 mm. et fond à 38-39°. Trouvé : C, 61.15; H, 9.55; N, 8.91 — calculé pour $C^8H^{15}O^2N$: C, 60.96; H, 9.98; N, 8.70.

La dioxime correspondante ou *dioximido-4.5-méthyl-2-heptane* $(CH^3)^2=CH-CH^2-C(NOH)-C(NOH)-C^2H^5$ est peu soluble dans le pétrole, assez soluble dans la benzine bouillante, très soluble dans l'éther et l'alcool. Par évaporation lente de ce dernier dissolvant, cette dioxime se dépose en minces lamelles translucides fondant sur le bain de mercure à 163° (166-167° corr.) en se sublimant. Trouvé : C, 55.65; H, 9.59; N, 16.70 — calculé pour $C^8H^{16}O^2N^2$: C, 55.81; H, 9.30; N, 16.28.

6° *Isonitrosocétone dérivant de l'acide amyl* (normal) *acétyl-acétique* ou *oximido-6-octanone-7* $C^5H^{11}-C(NOH)-CO-CH^3$. — Behr Bregowski (1) a déjà signalé la formation de cette oxime quand on traite la méthylhexycétone par le nitrite d'amyle et l'acide chlorhydrique. Ponzio et Prandi (2) l'ont obtenue fondant à 55-56° en appliquant la méthode de M. Cérésole à l'*amyl* (*normal*) *acétyl-acétate d'éthyle* (3).

Nous avons répété l'expérience des savants italiens et nous avons ainsi obtenu avec un rendement net de 75 0/0 une monoxime bouillant à 133° sous 11 mm. et fondant à 54° sur le bain de mercure après cristallisation dans la ligroïne légère.

Par action de l'hydroxylamine le liquide simplement rectifié ou les cristaux fondant à 54° spécialement isolés ne donnent qu'une seule et même dioxime, la *dioximido-6.7-octane*

$$C^5H^{11}-C(NOH)-C(NOH)-CH^3,$$

qui fond à 169-170° (173 corr.) sur le bain de mercure, donnée sensiblement identique à celle (167-169°) qu'ont déjà publiée MM. Fileti et Ponzio (4) pour le même produit.

(1) Behr-Bregowski, *D. ch. G.*, 1897, t. **30**, p. 1515 à 1518; et extrait *Bull. Soc. chim.* (3), 1897, t. **18**, p. 1324.

(2) Ponzio et Prandi, *Gazz. chim. ital.*, 1898, t. **28** (II), p. 279 à 283.

(3) L'*amyl-(normal)-acetylacétate d'éthyle* décrit pour la première fois par les deux auteurs précédents a été préparé, par eux comme par nous, par action de l'iodure d'amyle normal sur le sodacétylacétate d'éthyle. L'alcool amylique normal qui nous a servi de point de départ avait été préparé par réduction, suivant la méthode de MM. Bouveault et Blanc [*Bull. Soc. chim.* (3), 1903, t. **29**, p. 787; 1904, t. **31**, p. 666 et suiv.], du *valérate d'éthyle normal* résultant lui-même de l'éthérification directe d'une certaine quantité d'acide valérianique que nous avions extrait par rectification de l'acide butyrique commercial [René Locquin, *Bull. Soc. chim.* (3), 1912, t. **27**, p. 782].

(4) Fileti et Ponzio, *Gazz. chim. ital.*, 1895, t. **25** (I), p. 244; 1898, t. **28** (II),

7° *Isonitrosocétone dérivant de l'acide méthylcaproylacétique* ou *oximido-7-octanone-6* CH^3-C(NOH)-CO-C^5H^{11}. — Cette monoxime ne diffère de la précédente que par la position du groupement NOH par rapport au groupement méthyle terminal. On l'obtient avec un rendement de 80 0/0 par action du chlorure de nitrosyle sur l'acide cétonique. Elle bout à 139° sous 16 mm. et fond à 39°. Trouvé : C, 60.79 ; H, 9.97 ; N, 9.46 — calculé pour $C^8H^{15}O^2N$: C, 61.15 ; H, 9.55 ; N, 8.91.

Ponzio et de Gaspari (1) signalent sa formation dans l'action de l'acide azoteux naissant sur l'éthylamylcétone mais, dans ces conditions, elle reste mélangée d'oximido-5-octanone-6 aussi n'en ont-ils pas donné les constantes.

Comme on pouvait d'ailleurs s'y attendre par la considération de la formule, l'action de l'hydroxylamine sur l'isonitrosocétone précédente fournit une *dioxime* absolument identique à celle que nous venons de décrire (§ 6).

8° *Isonitrosocétone dérivant de l'acide éthylcaproylacétique* ou *oximido-3-nonanone-4* C^2H^5-C(NOH)-CO-C^5H^{11}. — Cette monoxime se forme avec un rendement de 85 0/0 par action du chlorure de nitrosyle sur l'acide β-cétonique. Elle bout à 131-132° sous 9 mm. et se concrète en aiguilles incolores brillantes fondant à 33-34° très solubles dans tous les dissolvants organiques. Trouvé : C, 62.88 ; H, 10.31 ; N, 8.44 — calculé pour $C^9H^{17}O^2N$ C, 63.15 ; H, 9.94 ; N, 8.18.

La dioxime correspondante C^2H^5-C(NOH)-C(NOH)-C^5H^{11} ou *dioximido-3.4-nonane* est peu soluble dans le pétrole et très soluble dans l'éther et l'alcool. Elle se dépose de la benzine bouillante en fines aiguilles fondant à 155° (158-158°,5 corr.) sur le bain de mercure, en se sublimant très rapidement. Trouvé : C, 58.28 ; H, 9.85. N, 15.58 — calculé pour $C^9H^{18}O^2N^2$: C, 58.07 ; H, 9.67 ; N, 15.05.

9° *Isonitrosocétone dérivant de l'acide capryl* (second) *acétylacétique* ou *oximido-8-méthyl-7-décanone-9*

$$CH^3\text{-}CO\text{-}C(NOH)\text{-}CH(CH^3)\text{-}C^6H^{13}.$$

— Préparée avec un rendement de 80 0/0 par la méthode générale du chlorure de nitrosyle, elle bout à 147-149° sous 10 mm. et reste liquide. $D_0^4 = 0{,}948$. Trouvé : C, 66.51 ; H, 10.66 ; N, 6.59 — calculé pour $C^{11}H^{21}O^2N$: C, 66.33 ; H, 10.55, N, 7.03.

p. 265 ; et *Bull. Soc. chim.* (3), 1895, t. **14**, p. 1031. — Ces deux auteurs avaient obtenu cette dioxime en partant de l'α-dicétone résultant de l'action de l'acide azotique sur l'éthylamylacétone.

(1) Ponzio et de Gaspari, *Gazz. chim. ital.*, 1898, t. **28** (II), p. 269 à 279.

Traitée par l'hydroxylamine, elle donne une *dioxime* graisseuse et difficilement purifiable; aussi, contrairement à ce que nous avons vu jusqu'alors, sera-t-il de beaucoup préférable pour identifier l'isonitrosocétone précédente dont le poids moléculaire est très élevé, de s'adresser, non à la dioxime, mais à la *semicarbazone* correspondante :

$$NH^2\text{-}CO\text{-}NH\text{-}N{=}C(CH^3)\text{-}C(NOH)\text{-}CH(CH^3)\text{-}C^6H^{13}.$$

Ce produit cristallise très bien dans le pétrole 60-80° bouillant ou par évaporation de l'éther; il fond à 174° (178 corr.) sur le bain de mercure et ne brûle que difficilement. Trouvé : C, 55.72; H, 9.73; N, 21.72 — calculé pour $C^{12}H^{24}O^2N^4$: C, 56.25; H, 9.37; N, 21.87.

(Laboratoire de chimie organique de la Sorbonne.)

N° 224. — Méthode générale de préparation des α-dicétones (X); par **MM. L. BOUVEAULT** et **René LOCQUIN.**

Si par saponification des isonitrosocétones provenant des éthers *acétylacétiques* substitués on a pu préparer et connaître un certain nombre d'α-dicétones du type $CH^3\text{-}CO\text{-}CO\text{-}R$, en revanche, non seulement on connaît fort peu d'α-dicétones du type $R'\text{-}CO\text{-}CO\text{-}R$ (où R et R' soient des radicaux alcooliques gras, différents de CH^3 et absolument quelconques) mais encore on ne dispose d'aucune méthode générale pour obtenir aisément et sûrement les corps de cette famille.

Evidemment, il se forme des corps de ce genre lorsqu'on saponifie les isonitrosocétones obtenues comme l'on sait par action de l'acide nitreux sur les monocétones [procédé Claisen, Manasse et Ponzio (1)]. Mais les critiques que nous adressions à ce procédé de préparation des isonitrosocétones subsistent, entières, lorsqu'il s'agit d'en tirer les α-dicétones correspondantes. Par exemple l'éthylpropylcétone $CH^3\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^3$ donnant simultanément sous l'action de l'acide nitreux les deux monoximes inséparables $CH^3\text{-}C(NOH)\text{-}CO\text{-}C^3H^7$ et $C^2H^5\text{-}CO\text{-}C(NOH)\text{-}C^2H^5$, la saponification de ces oximes donnera un mélange d'hexanedione 2.3 et d'hexanedione 3.4, que seule et à grand'peine la cristallisation fractionnée des dioximes ou des osazones correspondantes permettra de séparer.

Sans doute aussi, au cours d'un remarquable travail d'ensemble

(1) Voir la bibliographie dans un mémoire antérieur (n° VIII).

sur la transformation des monocétones en α-dicétones au moyen de l'acide nitrique MM. Fileti et Ponzio (1) ont bien obtenu directement un certain nombre d'α-dicétones du type R-CO-CO-R', où R et R' pouvaient être des radicaux alcooliques gras quelconques à la condition toutefois d'être différents l'un de l'autre. Mais l'action de l'acide nitrique sur les monocétones $R-CH^2-CO-CH^2-R'$, étant, de l'avis des auteurs mêmes, *absolument analogue* à celle de l'acide nitreux sur les dites monocétones, la méthode de Fileti et Ponzio présente les mêmes inconvénients que celle de Claisen et Manasse. Enfin, outre ce grave défaut, cette dernière méthode ne permet pas, pas plus que celle de Claisen et Manasse, d'obtenir *pures* les α-dicétones symétriques R-CO-CO-R analogues au diacétyle, c'est-à-dire telles que les deux extrémités de la chaîne, de part et d'autre des deux groupes CO, soient identiques entre elles.

Pour combler cette lacune M. G. Ponzio est bien parvenu, il est vrai, à oxyder par l'acide azotique non plus les monocétones, mais les alcools secondaires α-cétoniques R-CHOH-CO-R. Grâce à son habileté, ce savant, plus heureux que ses prédécesseurs (2) dans la même tentative, obtint ainsi le dipropionyle $C^6H^{10}O^2$, le dibutyryle $C^8H^{14}O^2$ et le diisovaléryle $C^{10}H^{18}O^2$. Mais, outre son caractère trop spécial, cette méthode relativement longue doit présenter des difficultés expérimentales assez considérables que M. G. Ponzio lui-même n'a pas donné, faute de quantités suffisantes de produit sans doute, les constantes physiques des α-dicétones symétriques qu'il a ainsi obtenues et a dû se contenter de les caractériser par leurs dioximes et leurs osazones.

En résumé, les réactions qui jusqu'à ce jour ont fourni les α-dicétones *quelconques* sont plutôt des réactions de formation que des procédés de préparation proprement dits.

La méthode qui consiste à partir des nouveaux acides acylacétiques monosubstitués est au contraire une méthode pratique et sûre; fournissant des isonitrosocétones dont la constitution est nettement définie, elle nous permet d'obtenir très pures les α-dicétones correspondantes.

(1) Fileti, Ponzio et de Gaspari, *Gazz. chim. ital.*, 1894, t. **24** (II), p. 5; 1895, t. **25** (I), p. 233; 1897, t. **27** (I), p. 255; 1898, t. **28** (II), p. 262; puis 1899, t. **29** (I), p. 471; 1900, t. **30** (II), p. 23 à 27. — Voir aussi *Journ. f. prakt. Ch.*, 1895, t. **51**, p. 498; 1897, t. **55**, p. 186 à 202; puis 1901, t. **63**, p. 364; et extrait *Bull. Soc. chim.*, t. **16**, p. 122; t. **18**, p. 1134; t. **24**, p. 418; t. **26**, p. 1124 et 1126.

(2) Voir la bibliographie complète dans le mémoire de G. Ponzio (*Journ. f. prakt. Ch.*, 1901, t. **63**, p. 364.

Transformation des oximes en dicétones. — Le passage des oximes aux α-dicétones peut être réalisé comme Von Pechmann (1) l'a indiqué en faisant bouillir très longtemps les monoximes ou les dioximes avec de l'acide sulfurique à 20 0/0 et en séparant, au fur et à mesure, l'α-dicétone qui se forme. Mais ce procédé qui réussit assez bien lorsqu'il s'agit d'α-dicétones ne contenant pas plus de 5 ou 6 atomes de carbone devient, comme MM. Ponzio et Prandi (2) l'ont déjà signalé, très pénible lorsqu'il s'agit de poids moléculaires élevés. Ainsi, pour préparer l'acétylcaproyle CH^3-CO-CO$(CH^2)^4$-CH^3, il faut selon MM. Ponzio et Prandi ajouter environ gramme par gramme l'isonitrosocétone dans 400 ou 500 fois son poids d'acide sulfurique à 20 0/0, porter à l'ébullition après chaque addition, recueillir la goutte d'huile entraînée par la vapeur et recommencer ainsi l'opération plusieurs fois de suite jusqu'à transformation complète.

A cette manière de faire, nous préférons la suivante, qui n'est qu'une application d'une observation faite par Claisen et Manasse dans leur étude de l'action de l'acide nitreux naissant sur les monocétones.

Ces deux auteurs, en préparant les isonitrosocétones par ébullition des monocétones avec du nitrite d'amyle additionné d'acide chlorhydrique, avaient remarqué que tout excès de nitrite d'amyle transforme en α-dicétone (avec production d'alcool amylique et de protoxyde d'azote) une partie de l'isonitrosocétone formée; aussi recommandaient-ils « de ne pas employer dans les préparations de ce genre un excès de réactif ». Comme notre intention était précisément de réaliser ce que Claisen et Manasse avaient voulu éviter, nous avons cherché à saponifier nos isonitrosocétones en les traitant, non par un excès de nitrite d'amyle légèrement chlorhydrique et bouillant, opération un peu brutale qui peut aussi donner des produits de nitrosation plus avancée, mais *par l'acide nitreux lui-même*, en restant aux environs de 20 ou 30°.

Notre but fut atteint d'une façon telle que, depuis, nous n'avons plus jamais employé la saponification par l'acide sulfurique étendu bouillant (procédé V. Pechmann) et voici à quels modes opératoires nous nous sommes arrêtés :

1° *Emploi de l'anhydride azoteux.* — Ce réactif, qui ne donne que des résultats médiocres lorsqu'il s'agit de transformer des

(1) Von Pechmann, *D. ch. G.*, 1887, t. 20, p. 3162 à 3213 et tomes suiv. Extrait *Bull. Soc. chim.*, 1888, t. 49, p. 489.

(2) Ponzio et Prandi, *Gazz. chim. ital.*, 1898, t. 28 (II), p. 279 à 283.

α-oximido-éthers en éthers α-cétoniques (voir V^e^ mémoire), réussit beaucoup mieux lorsqu'il s'agit de transformer des monoximes ou des dioximes d'α-dicétones en les α-dicétones correspondantes car ces derniers corps sont beaucoup moins délicats que les éthers α-cétoniques.

Pour produire la saponification désirée on fait arriver lentement l'anhydride azoteux (1), aussi exempt que possible d'acide azotique, dans l'isonitrosocétone même, à la température ordinaire.

La masse s'échauffe légèrement; on évite que la température ne dépasse 40°. Il ne se dégage tout d'abord aucun gaz; avec l'élévation de température, qui a lieu progressivement et sans violence, la liqueur présente une coloration vert sale de plus en plus foncée, puis brusquement elle devient jaune verdâtre (couleur des α-dicétones) tandis qu'un abondant dégagement gazeux se produit et qu'il se dépose quelques cristaux de sels ammoniacaux. Le traitement dure 1 heure ou 2. On lave alors à l'eau, puis au carbonate de soude étendu et on rectifie dans le vide. On constate, au début de cette distillation, un léger dégagement de vapeurs nitreuses qu'une rectification à la pression ordinaire peut seule éliminer complètement. Le rendement en α-dicétone est d'environ 75 à 80 0/0, que l'on parte de monoximes ou de dioximes. Le résidu est composé de produits moins volatils qui ne présentent aucun point d'ébullition fixe.

2° *Emploi des cristaux des chambres de plomb en liqueur formique légèrement humide.* — On conduit l'opération absolument comme dans le cas des oximes pyruviques, avec cette différence que la manipulation est beaucoup moins délicate : on ne court par exemple aucun risque d'éliminer l'acide formique par les alcalis carbonatés dont il ne faut cependant pas employer un trop grand excès de peur de dissoudre l'α-dicétone elle-même.

Par ce procédé, le rendement en α-dicétone est également presque intégral que l'on parte de la monoxime ou de la dioxime. Les produits obtenus sont plus propres que ceux qu'on obtient par l'anhydride azoteux et l'on ne constate pas, à la rectification, de dégagement de vapeurs nitreuses que nous avons précédemment signalé.

(1) Nous avons préparé notre anhydride azoteux suivant les indications de Lunge (*D. ch. G.*, 1878, t. **11**, p. 1611; *Bull. Soc. chim.*, t. **32**, p. 134).

N° 225. — Sur quelques nouvelles α-dicétones (XI); par M. René LOCQUIN.

Les α-dicétones que nous avons obtenues, par application du procédé de saponification des oximes correspondantes dont nous avons parlé précédemment, présentent toutes, comme celles que l'on connaissait déjà, une belle et intense coloration jaune verdâtre. Leur point d'ébullition est sensiblement le même que celui de la monocétone correspondante et d'environ 50° plus bas que celui de l'isonitrosocétone dont elles dérivent.

Ajoutées à une solution alcoolique bouillante de chlorhydrate d'*hydroxylamine* additionnée d'une goutte d'acide chlorhydrique, elles se décolorent presque instantanément pour donner la dioxime correspondante identique à celle qu'on obtient en partant de la monoxime.

Les α-dicétones réduisent à froid le nitrate d'argent ammoniacal avec lequel elles donnent, à chaud, un beau miroir métallique. Ce dernier fait confirme l'idée de Petrenko-Kritschenko et Eltschaninoff (1) qui considèrent les α-dicétones comme intermédiaires au point de vue de certaines propriétés entre les aldéhydes et les monocétones; mais, le fait suivant est encore bien plus probant :

Action du bisulfite. — Les α-dicétones dont le poids moléculaire n'est pas trop élevé, agitées avec du bisulfite de soude nettement acide s'y combinent *même lorsqu'elles ne contiennent pas le groupement* CH^3-CO- ce qui, comme l'on sait, n'a pas lieu pour les monocétones. La réaction est totale à condition d'employer un large excès de bisulfite et de soumettre le tout à une agitation prolongée ; la vitesse de combinaison est d'autant plus rapide que le poids moléculaire est moins élevé. Le dérivé bisulfitique obtenu n'est pas cristallisable; il est soluble dans l'alcool et dans l'eau mais insoluble dans un excès de bisulfite. Lorsque la molécule de la dicétone devient trop grosse, par exemple pour les α-dicétones en C^{14}, le bisulfite ne réagit plus.

Cette action du bisulfite, que nous n'avons pas trouvée signalée, est extrêmement importante, car si elle ne permet pas de séparer chimiquement les α-dicétones du type CH^3-CO-CO-R des monocétones du type CH^3-CO-CH^2-R qui se combinent aussi au bisulfite,

(1) Petrenko-Kritschenko et Eltschaninoff, *D. ch. G.*, 1901, t. **34**, p. 1699; et extrait *Bull. Soc. chim.* (3), 1901, t. **26**, p. 835.

elle permet de réaliser la séparation des α-dicétones du genre $R\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}R'$ (où R et R' peuvent être des radicaux gras quelconques pourvu qu'ils ne possèdent pas à eux deux plus de 12 atomes de carbonne) des monocétones correspondantes de formule générale $R\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}R'$ dont le point d'ébullition est sensiblement identique et auxquelles elles restent souvent mélangées comme cela arrive, par exemple lorsqu'on applique le procédé de Claisen et Manasse ou celui de Fileti et Ponzio.

Nous avons vérifié que la séparation est totale en mélangeant intentionnellement parties égales d'une α-dicétone pure (obtenue par saponification de la monoxime cristallisée) et de monocétone correspondante également pure. Après 3 heures d'agitation avec du bisulfite nous avons étendu d'eau, et, par épuisement à l'éther, nous avons extrait la monocétone complètement incolore tandis que l'α-dicétone régénérée fournissait à l'analyse des chiffres théoriques qu'on trouvera plus bas.

Pour régénérer les α-dicétones de leurs combinaisons bisulfitiques, on peut employer l'acide chlorhydrique à l'ébullition, mais l'opération est ennuyeuse par suite du dégagement d'acide sulfureux. Comme il faut toujours, après la régénération de la dicétone, relaver celle-ci au carbonate de soude pour éliminer l'acide entraîné, il est plus pratique d'effectuer la décomposition en liqueur alcaline.

Le meilleur moyen est alors d'alcaliniser nettement la solution bisulfitique avec de la soude étendue à 4 ou 6 0/0 ou avec du carbonate de soude et de faire passer dans le tout un courant de vapeur d'eau qui entraîne la dicétone régénérée sans altération et prête pour la rectification.

Produits obtenus (1) : 1° *α-dicétone dérivant de l'acide éthylbutyrylacétique* ou *heptanedione-3.4* ($C^2H^5\text{-}CO\text{-}CO\text{-}C^3H^7$). — Alors que la monoxime $CH^3\text{-}CH^2\text{-}C(NOH)\text{-}CO\text{-}C^3H^7$ dont dérive cette dicétone, renferme un peu de la monoxime possédant 2 atomes de carbone en moins $CH^3\text{-}CH^2\text{-}C(NOH)\text{-}CO\text{-}CH^3$ qu'on ne peut enlever par rectification, la pentanedione-2.3 qui bout à 108° se laisse très bien séparer de l'*heptanedione-3.4* qui bout nettement à 145-146°; $D_0^4 = 0{,}885$.

L'heptanedione-3.4 possède une odeur qui rappelle de très près celle du diacétyle. Elle se combine rapidement au bisulfite. Trouvé C, 65.15; H, 9.44 — calculé pour $C^7H^{12}O^2$: C, 65.63; H, 9.37.

(1) Comme je l'ai déjà dit à propos de publications antérieures, on trouvera de plus amples détails sur les corps énumérés ci-dessous dans ma *Thèse de doctorat ès sciences* (Paris, juin 1904).

Fileti (1), Ponzio et Borelli (2), ont déjà obtenu cette α-dicétone en oxydant la dipropylcétone par l'acide azotique. Ils la donnent comme bouillant à 147° et l'ont caractérisée par son osazone et par sa dioxime. D'après les auteurs, la *dioximido-3.4-heptane* fond à 167-168°. Nous avons trouvé 164-165° sur le bain de mercure soit 167-168° corr. Trouvé : C, 54.50; H, 9.18 — calculé pour $C^7H^{14}O^2N^2$: C, 54.41; H, 8.86.

2° *α-dicétone dérivant de l'acide propylbutyrylacétique* ou *octanedione-4.5* ou *dibutyryle :* C^3H^7-CO-CO-C^3H^7. — Cette α-dicétone symétrique s'obtient très aisément en décomposant par les cristaux des chambres de plomb en liqueur formique humide, l'*oximido-4-octanone-5* dont nous avons parlé précédemment (X^e^ mémoire). La purification des α-dicétones se faisant beaucoup plus facilement que celle des isonitrosocétones, on peut extraire complètement la petite quantité d'hexanedione-4.5 qui résulte de la saponification de l'oximido-4-hexanone-5 que renferme, à titre d'impureté, la monoxime du dibutyryle.

Le dibutyryle bout à 59-60° sous 12 mm. et à 166-169° sous 755 et possède une odeur rappelant celle du diacétyle. Il se combine rapidement au bisulfite; $D_0^4 = 0{,}934$. Trouvé : C, 67.14; H, 10.11 — calculé pour $C^8H^{14}O^2$: C, 67.60; H, 9.85. Le dibutyryle a été obtenu pour la première fois par M. G. Ponzio (4) par oxydation à l'aide de l'acide azotique, de l'alcool α-cétonique correspondant; mais, cet auteur n'en donne aucune constante et se borne à le caractériser par son osazone et par sa dioxime ou *dioximido-4.5-octane* C^3H^7-C(NOH)-C(NOH)-C^3H^7 qui fondrait à 175°.

Nous avons préparé cette dioxime en partant du dibutyryle régénéré du bisulfite et bouillant à 59-60° sous 12 mm. Nous avons obtenu ainsi de fines aiguilles cristallisant très bien dans le pétrole 60-80° additionné de quelques gouttes d'alcool absolu et fondant nettement (avec sublimation dès 181°) à 182-183° (186-187° corr.) sur le mercure.

(1) Fileti et Ponzio, *Gazz. chim. ital.*, 1897, t. 27 (I), p. 255 à 270; *Journ. f. prakt. Ch.*, 1897, t. 55, p. 186 et 202; et *Bull. Soc. chim.* (3), 1897, t. 18, p. 1134 et 1136; 1898, t. 20, p. 6.

(2) Ponzio et Borelli, *Gazz. chim. ital.*, 1902, t. 32 (I), p. 419.

(3) Faworski [*Journ. f. prakt. Ch.* (2), 1895, t. 51, p. 560] prétend avoir obtenu la même dioxime en traitant la dichloro-4.4-heptanone-3 par le chlorhydrate d'hydroxylamine, mais il a trouvé comme point de fusion de sa dioxime, 129°.

(4) G. Ponzio, *Journ. f. prakt. Ch.*, 1901, t. 63, p. 364; et extrait *Bull. Soc. chim.* (3), 1901, t. 26, p. 1126.

3° α-*Dicétone dérivant de l'acide éthylisovalérylacétique* ou *méthyl-2-heptanedione-4.5* $(CH^3)^2=CH-CH^2-CO-CO-C^2H^5$. — Cette α-dicétone bout à 59-60° sous 18 mm. *Même après l'avoir mélangée avec son poids de monocétone correspondante*

$$(CH^3)^2=CH-CH^2-CH^2-CO-CH^2-CH^3,$$

on peut la retirer *pure* en la traitant par le bisulfite auquel ne se combine pas la monocétone. L'analyse ci-dessous ne laisse aucun doute à cet égard :

	Calculé pour la dicétone $C^9H^{16}O^2$.	Trouvé pour le produit régénéré du bisulfite.	Calculé pour monocétone correspondante $C^9H^{18}O$
C.....	67.60	67.26	75.00
H.....	9.85	9.97	12.50

Traitée par l'hydroxylamine, cette α-dicétone donne la *dioximido-4.5-méthyl-2-heptane* dont nous avons déjà parlé (IXe mémoire).

4° α-*Dicétone dérivant de l'acide éthylcaproylacétique* ou *nonanedione-3.4* $C^2H^5-CO-CO-C^5H^{11}$. — On prépare aisément cette α-dicétone en saponifiant la monoxime ou la dioxime par l'acide nitreux comme nous l'avons exposé dans le mémoire précédent.

Au bout de 15 ou 20 minutes d'agitation elle est entièrement combinée au bisulfite. Régénérée de cette combinaison elle bout à 77-80° sous 10 mm.; $D_0^4 = 0{,}927$. Trouvé : C, 68.81; H, 10.62 — calculé pour $C^9H^{16}O^2$: C, 69.24; H, 10.26.

Rappelons que la *dioxime* correspondante (déjà décrite dans le mémoire n° IX) fond à 158°,5 corr.

5° α-*Dicétone dérivant de l'acide capryl*-(second)-*acétylacétique* ou *méthyl-7-décanedione-8.9* $C^6H^{13}-(CH^3)CH-(CO)^2-CH^3$. — Cette α-dicétone constitue un liquide mobile à odeur graisseuse bouillant à 94° sous 10 mm.; $D_0^4 = 0{,}891$. Trouvé : C, 72.19; H, 11.28 — calculé pour $C^{11}H^{20}O^2$: C, 71.74; H, 10.87.

(Laboratoire de chimie organique de la Sorbonne.)

N° 226. — Hydrogénation des éthers α-oximidés; synthèse des homologues du glycocolle et de leurs éthers; par MM. L. BOUVEAULT et R. LOCQUIN.

L'hydrogénation des acides α-oximidés conduit aux acides α-amidés, homologues supérieurs du glycocolle.

$$\begin{matrix} R-C-CO^2H \\ \| \\ NOH \end{matrix} + 2H^2 = H^2O + \begin{matrix} R-CH-CO^2H \\ | \\ NH^2 \end{matrix}.$$

Cette transformation peut-être réalisée soit au moyen de l'étain et de l'acide chlorhydrique [H. Gutknecht, *D. ch. G.*, t. **13**, p. 116; *Bull.* (2), t. **35**, p. 678 — A. Muller, *D. ch. G.*, t. **16**, p. 1621; *Bull.* (2), t. **40**, p. 447 — A. Fürth, *D. ch. G.*, t. **16**, p. 2181; *Bull.* (2), t. **41**, p. 514] soit au moyen de l'amalgame de sodium en solution aqueuse.

Ces procédés n'ont pas été employés jusqu'ici à la préparation des acides amidés, parce que les acides oximidés étaient considérés à juste titre comme des matières premières d'une obtention difficile. Grâce aux méthodes que nous avons décrites dans nos précédents mémoires, il n'en est plus de même aujourd'hui, l'hydrogénation des acides α-oximidés constitue le procédé le plus fidèle et le plus aisé pour la préparation des homologues du glycocolle.

Les éthers des acides α-amidés n'ont été obtenus jusqu'ici que par éthérification des acides correspondants au moyen d'un procédé indiqué par T. Curtius [*D. ch. G.*, t. **16**, p. 753; *Bull.* (2), t. **40**, p. 213] et qui a été amélioré par E. Fischer [*D. ch, G.*, t. **36**, p. 433; *Bull.* (3), t. **26**. p. 712]. Il nous a semblé intéressant de les obtenir directement à partir de la matière première, c'est-à-dire en hydrogénant les éthers des acides α-oximidés.

Nous avons d'abord employé pour cette hydrogénation l'amalgame de sodium en ayant soin de maintenir le milieu légèrement acide pour éviter la saponification des éthers.

On dissout l'éther oximidé dans l'alcool ou mieux dans l'oxyde d'éthyle. La dissolution placée dans une bouteille à parois épaisses est additionnée alternativement de petites quantités d'amalgame de sodium à 2.5 0/0 et d'acide acétique à 50 0/0. On agite énergiquement en refroidissant sous un courant d'eau, après chaque addition. Quand la réaction est terminée, on ajoute une solution de carbonate de potassium en quantité suffisante pour dissoudre les sels qui s'étaient déposés et rendre le liquide aqueux nettement alcalin, on sépare le mercure et on décante l'éther. Ce dernier, qui contient presque tout le produit de la réaction, est agité avec de l'acide chlorhydrique étendu qui dissout l'éther cherché, qu'on met en liberté de la solution chlorhydrique au moyen du carbonate de potassium. On l'extrait au moyen d'éther et on le rectifie dans le vide. Le rendement est médiocre.

Il reste dans l'éther primitif un produit neutre qui, soumis à la rectification dans le vide, donne une certaine quantité d'un éther non azoté, constitué par l'éther de l'acide alcool correspondant.

Nous avons eu simultanément les deux réactions :

$$R\text{-}\underset{\underset{NOH}{\|}}{C}\text{-}CO^2C^2H^5 + 2H^2 = R\text{-}\underset{\underset{NH^2}{|}}{CH}\text{-}CO^2C^2H^5 + H^2O,$$

$$R\text{-}\underset{\underset{NOH}{\|}}{C}\text{-}CO^2C^2H^5 + 2H^2 + H^2O = R\text{-}CH(OH)\text{-}CO^2C^2H^5 + NH^3.$$

Cette réaction peut être utilisée pour la préparation des éthers des homologues de l'acide glycolique.

Nous avons obtenu de meilleurs rendements en éthers d'acides amidés en remplaçant l'amalgame de sodium par celui d'aluminium. Nous n'avons pas tout d'abord employé ce réactif, quoiqu'il soit d'un emploi extrêmement agréable, parce qu'il ne nous semblait pas devoir réagir.

L'un de nous a en effet trouvé avec M. Wahl [*Bull.* (2), t. **29**, p. 643] que l'amalgame d'aluminium réduit à l'état d'aldoximes les homologues de l'éthylène α-nitrés.

$$R\text{-}CH{=}CH\text{-}NO^2 + 2H^2 = R\text{-}CH^2\text{-}CH{=}NOH + H^2O.$$

Cela semblait indiquer que les oximes ne se réduisaient pas par l'amalgame d'aluminium. Il s'est trouvé que nos prévisions n'ont pas été justifiées, le groupe carbonéthyle voisin du groupe oxime en modifiant profondément les propriétés.

Il est d'ailleurs à remarquer que si ce groupe carboxéthyle est introduit en α dans la molécule de l'éthylène nitré, l'hydrogénation par l'amalgame d'aluminium s'opère d'une troisième manière [L. Bouveault et A. Wahl, *Bull.* (3), t. **25**, p. 913]

$$R\text{-}CH{=}\underset{\diagdown\,NO^2}{\overset{\diagup\,CO^2C^2H^5}{C}} + 3H^2 = R\text{-}CH{=}\underset{\diagdown\,NH^2}{\overset{\diagup\,CO^2C^2H^5}{C}} + 2H^2O.$$

Nous opérons la réduction par l'amalgame d'aluminium de la manière suivante :

Après avoir fraîchement préparé ce réactif (1) on le recouvre d'éther et on adapte le ballon dans lequel se trouve le tout à la

(1) Rappelons que, d'après M. Wahl (*loc. cit.*), l'amalgame d'aluminium se prépare de la manière suivante : On place dans le ballon même où se fera la réaction des lanières d'aluminium bien décapées (obtenues en découpant soi-même des feuilles minces de métal qu'on trouve suffisamment propres dans le commerce et qui sont de beaucoup préférables aux copeaux ordinaires), on recouvre le tout d'eau et on ajoute quelques centimètres cubes d'une solution aqueuse saturée de bichlorure de mercure. Au bout de quelques minutes on décante le liquide qui est devenu trouble, on lave le résidu métallique à l'eau et on l'égoutte soigneusement sans toutefois le sécher complètement. L'amalgame ainsi obtenu est prêt pour l'emploi.

puissant réfrigérant à reflux par le haut duquel on introduit l'oxime à reduire par portions de 5 à 10 gr. ajoutées de quart d'heure en quart d'heure. Il est avantageux d'agiter fréquemment et d'éviter un échauffement susceptible de produire une ébullition trop vive. L'opération terminée, on épuise à plusieurs reprises (six ou huit fois au moins) avec de l'éther bouillant l'alumine formée. Les solutions éthérées réunies et clarifiées sont lavées (en évitant l'échauffement) avec de l'acide chlorhydrique à 10 0/0 de façon à dissoudre l'éther aminé qu'on régénère en neutralisant par le carbonate de soude. On lave ensuite la solution éthérée à la soude à 4 0/0 pour dissoudre les acides α-aminés et α-hydroxylés. Le résidu renferme l'éther α-hydroxylé et les produits supérieurs de constitution inconnue. Quant aux boues alumineuses épuisées à l'éther ordinaire bouillant, ce serait une erreur de croire qu'elles ne renferment plus rien; elles contiennent encore à peu près tout l'acide aminé.

Pour extraire ce dernier il convient de faire passer dans la masse d'alumine un violent courant de vapeur d'eau destiné à entraîner les dernières huiles et à chauffer la masse; l'acide aminé n'est pas entraîné mais se dissout dans l'eau bouillante. On essore alors rapidement les boues alumineuses encore chaudes puis on les traite de la même manière un très grand nombre de fois en se servant toujours, ce qui facilite le brassage, du courant de vapeur comme moyen de chauffage. Les solutions aqueuses filtrées sont concentrées au bain-marie; bientôt, l'acide α-aminé apparaît cristallisé à la surface et se dépose par refroidissement.

Après filtration du dépôt formé, on peut concentrer à nouveau les eaux-mères ou les traiter par l'acétate de cuivre en solution aqueuse concentrée et légèrement acétique. Il se forme avec l'acide aminé un sel de cuivre insoluble qui se sépare au bout d'un certain temps et d'où l'on peut, à l'aide de l'hydrogène sulfuré, régénérer l'acide aminé très pur.

Les éthers des acides α-aminés purifiés par rectification dans le vide, sont des produits instables. Ils se transforment spontanément, comme cela a déjà été remarqué par MM. E. Fischer [*D. ch. G.*, t **33**, p. 433; *Bull.* (3), t. **26**, p. 741] et Stimmer [*D. ch. G.*, t, **35**, p. 400; *Bull.* (3), t. **30**, p. 1176], en des produits complexes, nommés diacépipérazines, suivant le schéma suivant :

$$\begin{array}{l} 2\,R\text{-}CH\text{-}CO^2C^2H^5 \\ \quad\;\; | \\ \quad\;\; NH^2 \end{array} = 2\,C^2H^6O + \begin{array}{ccc} R\text{-}CH & — & CO \\ | & & | \\ NH & & NH \\ | & & | \\ CO & — & CH\text{-}R \end{array} .$$

Cette transformation assez lente en tubes scellés est très rapide dans un flacon mal bouché.

Ces éthers sont des bases puissantes, aisément saponifiables par les alcalis. Pour les caractériser au moyen de dérivés stables, nous les transformons dans les urées correspondantes, en traitant leur solution chlorhydrique étendue par le cyanate de potassium. On obtient ainsi des produits très stables, insolubles dans l'eau et très bien cristallisés.

On n'évite pas, par l'emploi de l'amalgame d'aluminium, la formation d'un éther glycolique, mais on la diminue dans une forte proportion. En opérant avec l'*oximido-isobutylacétate d'éthyle* $\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}>CH-CH^2-\underset{\underset{NOH}{\|}}{C}-CO^2C^2H^5$, nous avons obtenu l'*α-oxyisocaproate d'éthyle*, liquide incolore et huileux, bouillant à 82° sous 10 mm., $d_0^4 = 0{,}9832$. Trouvé : C, 60.21; H, 9.86 — calculé pour $C^8H^{16}O^3$: C, 60.00; H, 10.00.

En le saponifiant par la potasse alcoolique, on obtient un acide cristallisé, fusible à 56°, identique au produit obtenu au moyen d'autres procédés par Ley (*Journ. russe*, t. **9**, p. 136) et Guthzeit (*Ann. Ch.*, t. **209**, p. 239).

N° 227. — Nouvelle synthèse de la leucine racémique; par MM. L. BOUVEAULT et R. LOCQUIN.

Nous avons appliqué la méthode décrite dans le précédent mémoire à la préparation de l'acide α-aminoisobutylacétique.

L'éther éthylique de cet acide aminé s'obtient sans difficultés spéciales, en réduisant au moyen d'amalgame de sodium l'éther oxime correspondant, à savoir l'α-oximidoisobutylacétate d'éthyle $\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}>CH-CH^2-\underset{\underset{NOH}{\|}}{C}-CO^2C^2H^5$, obtenu lui-même en traitant par le sulfate de nitrosyle en solution sulfurique l'α-isobutylacétylacétate d'éthyle $\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}>CH-CH^2-\underset{\underset{CO-CH^3}{|}}{CH}-CO^2C^2H^5$.

L'*α-aminoisocaproate d'éthyle* constitue un liquide mobile et incolore, d'odeur désagréable d'amine et bout sans décomposition à 94° sous 16 mm.; $d_0^4 = 0{,}9765$. Trouvé : C, 60.50; H, 11.1; N, 8.58 — calculé pour $C^8H^{17}NO^2$: C, 60.38; H, 10.70; N, 8.80.

Comme les composés du même genre, cet éther n'est pas stable;

il se dédouble spontanément plus ou moins vite en alcool et la diacipipérazine correspondante, sur laquelle nous reviendrons plus loin.

Nous en avons préparé un dérivé stable, l'urée correspondante, en traitant son chlorhydrate par le cyanate de potassium.

L'*α-uréo-isocaproate d'éthyle* $\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!>\!CH\text{-}CH^2\text{-}\underset{\displaystyle NH\text{-}CO\text{-}NH^2}{\underset{|}{CH}}\text{-}CO^2C^2H^5$ se précipite d'abord huileux et met quelques jours à cristalliser complètement. Après essorage et séchage, on le fait recristalliser dans le benzène bouillant, puis dans un mélange d'éther anhydre et d'éther de pétrole. On obtient, par évaporation, des aiguilles blanches fondant à 92-93°. Trouvé : C, 53.12; H, 9.23; N, 14.23 — calculé pour $C^9H^{18}N^2O^3$: C, 53.46; H, 8.91; N, 13.86.

En saponifiant l'aminoisocaproate d'éthyle par une ébullition prolongée avec de l'eau, on obtient sans difficulté l'acide amidé correspondant, mais on se procure plus facilement encore ce dernier dans la préparation même de l'éther en question. L'hydrogénation de l'oximidoisobutylacétate d'éthyle au moyen d'amalgame d'aluminium en solution éthérée donne un rendement de 22 0/0 seulement en aminoisocaproate d'éthyle. En épuisant à l'eau bouillante le magma d'alumine qui se forme dans la réaction, on a extrait en acide aminé 35 0/0 du poids de l'éther réduit. L'acide lui-même peut donc être considéré comme le produit principal de la réaction.

L'*acide α-aminoisobutylacétique* est identique à la leucine naturelle racémique. Ce fait a été avancé par E. Schulze et Likiernik (*D. ch. G.*, t. **24**, p. 669; *Zeit. phys. Ch.*, t. **17**, p. 513), qui comparèrent la leucine naturelle racémisée par le baryte sous pression, avec un acide aminoisobutylacétique provenant de la condensation de l'aldéhyde valérique ordinaire avec l'acide cyanhydrique. Cette synthèse inattendue de la leucine (on croyait jusqu'alors cette dernière dérivée de l'acide caproïque normal), a été contrôlée par E. Fischer [*D. ch. G.*, t. **33**, p. 2370; *Bull.* (3), t. **24**, p. 988] qui a comparé la leucine racémique naturelle, ainsi que ses dérivés benzoylé et benzène-sulfonique, avec les acides caproïque et isocaproïque α-aminés et leurs dérivés correspondants. Il a de plus réalisé la synthèse totale de la leucine naturelle active en dédoublant l'acide α-benzoylaminoisobutylacétique au moyen de son sel de cinchonine.

La préparation de notre acide α-aminoisobutylacétique constitue une seconde synthèse de la leucine racémique, intéressante en ce

qu'elle permet d'obtenir un produit notablement plus pur que celui obtenu par la méthode de Schulze et Likiernik. Nous n'employons comme matières premières organiques que l'éther acétylacétique et l'alcool isobutylique, composés qu'il est aisé de se procurer à l'état de pureté parfaite. Au contraire Schulze et Likiernik partent de l'aldéhyde valérique provenant de l'oxydation de l'alcool amylique du commerce, qui contient toujours une notable quantité d'alcool méthyléthyléthylique actif. Il est donc très vraisemblable que la leucine racémique est accompagnée dans le produit synthétique de Schulze et Likiernik d'une certaine quantité d'un acide amidé isomérique provenant de l'aldéhyde méthyléthyléthylique dont la cristallisation fractionnée est incapable de la débarrasser complètement. Cette impureté se trahit d'ailleurs par le manque de netteté des points de fusion des dérivés de la leucine synthétique préparés par E. Fischer. Il n'est pas étonnant d'ailleurs que des isomères si voisins et si compliqués ne se laissent pas séparer par cristallisation fractionnée. Nous rappelons à ce sujet que A. W. Hoffmann, après sa découverte des phényluréthanes par l'action du carbanile sur les alcools, ne put arriver à obtenir une uréthane homogène en partant de l'alcool amylique commercial (*Ann. Ch.*, t. **74**, p. 16).

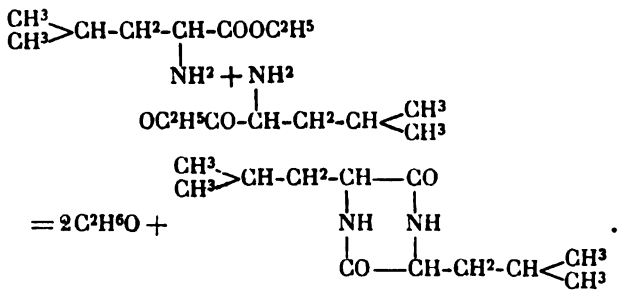
Notre leucine, régénérée de son sel de cuivre, et purifiée par cristallisation dans l'eau bouillante, forme des paillettes brillantes très peu solubles dans l'alcool. Elle fond instantanément, en se décomposant, quand on la projette sur le bloc Maquenne chauffé à 290° (E. Fischer 293-295° en tube capillaire). Trouvé : C, 54.82; H, 10.38; N, 10.69 — calculé pour $C^6H^{13}NO^2$: C, 54.96; H, 9.92; N, 10.69.

Le *dérivé benzoylé*, préparé suivant les indications de M. E. Fischer, constitue de magnifiques tablettes hexagonales, peu solubles dans l'eau froide, solubles dans les dissolvants organiques et fondant avec la plus grande netteté à 136-137° sur le bain de mercure et à 139-140° (corr.) sur le bloc Maquenne (M. E. Fischer indique 135 à 139° ou 137 à 141 corr.).

Le *dérivé benzène-sulfoné*, obtenu également en suivant pas à pas les indications de M. Fischer, forme de belles aiguilles prismatiques, solubles dans les dissolvants organiques et fondant très nettement et sans suintement à 143-144° sur le bain de mercure à 145-146° corr. sur le bloc Maquenne (M. E. Fischer a trouvé 140° pour le produit naturel que pour le produit synthétique 146° avec suintement dès 140°.

Di-isobutyl-3.6-diaci-2.5-pipérazine. — Ce produit, identique

à la leucinimide qui se forme quand on traite la leucine racémique par l'acide chlorhydrique aux environs de 200°, se forme par décomposition spontanée de son éther éthylique :



On le purifie par cristallisation dans le benzène bouillant additionné d'un peu d'alcool. Il forme de petits cristaux aiguillés se sublimant avant leur point de fusion. On obtient sa fusion instantanée en le projetant sur le bloc Maquenne chauffé à 265° (E. Fischer indique 271° pour la leucinimide naturelle, mais prend le point de fusion par un procédé différent). Trouvé : C, 63.43; H, 9.45; N, 12.55 — calculé pour $C^{12}H^{22}N^2O^2$: C, 63.71; H, 9.73; N, 12.39.

Nous appelons l'attention des chimistes sur le grand inconvénient qu'il y a à employer l'alcool amylique commercial pour les recherches synthétiques. L'un de nous a constaté que l'alcool isopropyléthylique pur peut être aisément préparé par le procédé de Grignard [*Bull.* (3), t. **31**, p. 599]. Il est à désirer que ce corps soit préparé en grand par les fabriques de produits organiques et soit employé comme matière première dans les recherches synthétiques à venir.

N° 228. — Sur quelques sulfures phénoliques mixtes; par M. F. TABOURY.

La méthode générale de préparation des sulfures phénoliques mixtes, à partir des thiophénols, consiste à faire réagir à chaud sur les sels de Zn, de Pb ou de Na d'un thiophénol R-S-H un éther halogéné R'X (Obermeyer, *D. ch. G.*, t. **20**, p. 2926; Otto, *ibid.*, t. **13**, p. 1277).

Ayant montré précédemment (*Bull. Soc. Chim.*, 3e série, t. **29**, p. 761) qu'on obtient les thiophénols et les mercaptans en faisant réagir le soufre sur les composés organomagnésiens $Mg<^{R}_{Br}$, j'ai

pensé qu'il serait possible de préparer les sulfures phénoliques mixtes en traitant directement par un éther halogéné R'X les produits résultant de l'action du soufre sur les composés organomagnésiens $Mg<^{R}_{Br}$.

$$Mg + RBr = Mg<^{R}_{Br},$$

$$Mg<^{R}_{Br} + S = Mg<^{S\text{-}R}_{Br},$$

$$Mg<^{S\text{-}R}_{Br} + R'X = R\text{-}S\text{-}R' + Mg<^{X}_{Br}.$$

On évite par cette méthode la préparation du thiophénol et sa purification. De plus l'opération se fait dans l'appareil qui a servi à obtenir le composé $Mg<^{S\text{-}R}_{Br}$.

Le mode opératoire employé est le suivant :

Dans le ballon où l'on a préparé 1/2 molécule-gramme de $Mg<^{S\text{-}R}_{Br}$ (*Bull. Soc. Chim.*, 3e série, t. **29**, p. 761) on fait tomber par l'entonnoir à robinet 1/2 molécule-gramme d'éther halogéné. Il ne semble pas se produire de réaction, sauf dans le cas du chlorure de benzyle où l'on constate une légère ébullition. Après avoir chauffé le mélange au bain-marie pendant 5 heures environ, le produit de l'opération est détruit par de l'eau acidulée d'acide chlorhydrique. La solution éthérée est lavée à plusieurs eaux et débarrassée des traces de thiophénol par agitation avec une solution de potasse. Le sulfure est ensuite séparé par des moyens appropriés, en général par entraînement à la vapeur d'eau.

J'ai appliqué cette méthode à la préparation des corps suivants :

Sulfure de méthyle et de phényle $CH^3\text{-}S\text{-}C^6H^5$

Poids de C^6H^5Br employé (1/2 mol.-gramme)..	78gr,5
Poids de sulfure obtenu.....	31gr
Rendement.....	25 %

Le *sulfure de méthyle et de phényle* obtenu est un liquide incolore, bouillant à 187-190 sous la pression ordinaire.

L'analyse et le point d'ébullition montrent qu'il est identique à celui que Obermeyer (*D. ch. G.*, t. **20**, p. 2926) a préparé par CH^3I et $(C^6H^5S)^2Pb$.

Analyse. — Trouvé: C, 67.90; H, 6.27 — calculé pour CH^3-S-C^6H^5: C, 67.74; H, 6.45.

Sulfure d'éthyle et de phényle C^2H^5-S-C^6H^5

Poids de C^6H^5Br employé (1/2 mol.-gramme).	78gr,5
Poids de sulfure obtenu.....	30gr
Rendement.....	22 %

Après avoir séparé le thiophénol, on soumet le liquide à l'entraînement à la vapeur d'eau. L'iodure d'éthyle qui n'a pas réagi passe avec le sulfure. On les sépare par distillation.

Le *sulfure d'éthyle et de phényle* est un liquide incolore bouillant à 200-203° sous la pression ordinaire, point d'ébullition indiqué par Stadler et par Beckman qui l'ont préparé par d'autres méthodes.

Analyse. — Trouvé: S, 23.08 — calculé pour C^2H^5-S-C^6H^5: S, 23.18.

Sulfure de benzyle et de phényle $C^6H^5CH^2$-S-C^6H^5

Poids de C^6H^5Br employé (1/2 mol.-gramme).	78gr,5
Poids de sulfure obtenu.....	30gr
Rendement.....	30 %

Après avoir débarrassé la solution éthérée du thiophénol formé, on la traite par la vapeur d'eau qui entraîne un peu de chlorure de benzyle. On sèche sur du chlorure de calcium le liquide qui reste dans l'appareil, on le décante et au bout de 12 heures il se prend en masse. On essore à la presse et on purifie par cristallisation dans l'alcool.

Le *sulfure de benzyle et de phényle* se présente sous la forme de petites lamelles blanches fusibles à 40-41°.

Sa solution sulfurique prend à chaud une coloration orangé.

Analyse. — Trouvé: C, 78.19; H, 6.48; S, 15.62 — calculé pour $C^6H^5CH^2$-S-C^6H^5: C, 77.58; H, 6.07; S, 16.00.

Poids moléculaire (cryoscopie dans le benzène). — Trouvé: 194.9; calculé: 200.

Sulfure de méthyle et de parabromophényle CH^3-S-C^6H^4Br

Poids de $C^6H^5Br^2$ employé (1/2 mol.-gramme).	118gr
Poids de sulfure obtenu.....	40gr
Rendement.....	39 %

Après le traitement de la solution éthérée par la potasse on la

soumet à l'entraînement par la vapeur d'eau. On recueille d'abord de l'éther, puis un liquide qui se solidifie assez rapidement dans le réfrigérant. — On purifie par cristallisation dans l'alcool.

Le *sulfure de méthyle et de parabromophényle*, est un corps solide, blanc, doué d'une odeur caractéristique et fondant à 32°.

Analyse. — Trouvé : C, 41.16; H, 3.74; Br, 38.99 — calculé pour CH^3-S-C^6H^4Br : C, 41.37; H, 3.44; Br, 39.40.

Poids moléculaire (cryoscopie dans le benzène). — Trouvé : 200. calculé : 203.

Sulfure de benzyle et de parabromophényle $C^6H^5CH^2$-S-C^6H^4Br

Poids de $C^6H^4Br^2$ employé (1/2 mol.-gramme).	118gr
Poids de sulfure obtenu.....	70gr
Rendement.....	39 %

La solution éthérée séparée du thiophénol est soumise à l'entraînement par la vapeur d'eau qui enlève la majeure partie des impuretés. Il reste un liquide que l'on abandonne au repos. Il se prend rapidement en masse. — On essore à la presse, on dissout dans l'alcool et on abandonne la solution à l'évaporation à l'air.

Le *sulfure de benzyle et de parabromophényle* se présente sous la forme de petits cristaux blancs fusibles à 64-65°.

Il est très soluble, même à froid, dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique, la benzine, moins dans la ligroïne même chaude.

Analyse. — Trouvé : C, 66.70; H, 4.80; Br, 28.88; S, 11.45 — calculé pour $C^6H^5CH^2$-SC^6H^4Br : C, 66.52; H, 4.69; Br, 28.67, S, 11.46.

Poids moléculaire (cryoscopie dans le benzène). — Trouvé : 273.4 — calculé : 279.

Sulfure de benzyle et de parachlorophényle C^6H^5-CH^2-S-C^6H^4Cl

Poids de $C^6H^4<^{Cl}_{Br}$ employé (1/2 mol.-gramme).	96gr
Poids de sulfure obtenu.....	60gr
Rendement.....	25 %

Le résultat de l'opération est débarrassé du thiophénol par addition de potasse ; on décante le produit surnageant et on le soumet à la distillation dans un courant de vapeur d'eau qui enlève une partie huileuse. Ce qui reste dans l'appareil distillatoire est abandonné au repos et se solidifie au bout de peu de temps. On essore, on sèche et on purifie par cristallisation dans l'alcool.

Le *sulfure de benzyle et de parachlorophényle*, se présente sous la forme de petites lamelles blanches fusibles à 52-53°.

Analyse. — Trouvé : C, 55.59 ; H, 4.34 ; Cl, 15.47 ; S, 13.48-13.85 — calculé pour $C^6H^5CH^2$-S-C^6H^4Cl : C, 55.91 ; H, 3.94 ; Cl, 15.13 ; S, 13.64.

Sulfure d'éthyle et de paracrésyle C^2H^5-S-C^6H^4-CH^3

Poids de $C^6H^4<^{Br}_{CH^3}$ empl. (1/2 mol.-gramme).	85gr
Poids de sulfure obtenu.....	8gr
Rendement.....	10 %

Le *sulfure d'éthyle et de paracrésyle* bout à 218-220° à la pression ordinaire.

Analyse. — Trouvé : S, 12.89-13.13 — cal. pour C^2H^5-S-C^6H^4-CH^3 : S, 12.74.

Otto (*D. ch. G.*, t. 13, p. 1277) a préparé ce sulfure par C^2H^5I et $(CH^3C^6H^4S)^2Zn$.

Sulfure de méthyle et de α-naphtyle CH^3-S-$C^{10}H^7$

Poids de $C^{10}H^7Br$ employé (1/2 mol.-gramme).	103gr
Poids de sulfure obtenu.....	30gr
Rendement (après 3 distillations)	34 %

On enlève le thionaphtol par la potasse et les autres impuretés par entraînement à la vapeur d'eau. Il reste un liquide qui, une fois séché, est distillé dans le vide.

Après 3 distillations on obtient un liquide incolore bouillant à 166-168° sous la pression de 20 mm.

Dans une seconde opération, afin d'améliorer le rendement, j'ai porté la durée du chauffage au bain-marie à 11 heures. Dans ces conditions le rendement a été de 56 0/0.

Analyse. — Trouvé : C, 75.84-75.40 ; H, 6.08-5.53 ; S, 17.99 — calculé CH^3-S-$C^{10}H^7$: C, 75.86 ; H, 5.74 ; S, 18.39.

Poids moléculaire (cryoscopie dans le benzène). — Trouvé : 171.2 — calculé : 174.

Sulfure d'éthyle et de α-naphtyle C^2H^5-S-$C^{10}H^7$

Poids de $C^{10}H^7Br$ employé (1/2 mol.-gramme).	103gr
Poids de sulfure obtenu.....	30gr
Rendement.....	31 %

Le *sulfure d'éthyle et de α-naphtyle* bout à 175-176° sous la pression de 25 mm.

Analyse. — Trouvé : C, 76.35 ; H, 6.16 — calculé pour C^2H^5-S-$C^{10}H^7$: C, 76.59 ; H, 6.39.

Ce sulfure est identique à celui que Krafft et Schönher ont préparé (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 821).

Sulfure de benzyle et de α-naphtyle $C^6H^5CH^2$-S-$C^{10}H^7$

Poids de $C^{10}H^7Br$ employé (1 mol.-gramme)..	207gr
Poids de sulfure obtenu.....	100gr
Rendement.....	40 %

Le thionaphtol étant séparé, on évapore la solution éthérée dans un courant d'air. Au bout de 24 heures elle est prise en masse. Le produit solide est essoré et purifié par cristallisation dans un mélange d'eau et d'alcool.

Le *sulfure de benzyle et de α-naphtyle.* Se présente sous la forme de fines lamelles blanches fusibles à 78-80°.

Analyse. — Trouvé : C, 81.15 ; H, 5.40 ; S, 12.81 — calculé pour $C^6H^5CH^2$-S-$C^{10}H^7$: C, 81.60 ; H, 5.60 ; S, 12.80.

Poids moléculaire (cryoscopie dans le benzène). Trouvé : 262 — calculé 262.

(Laboratoire de chimie. Université de Poitiers.

N° 229. — Sur la composition chimique et la formule de l'adrénaline ; par M. Gabriel BERTRAND.

En raison de l'importance prise au cours de ces dernières années, tant au point de vue physiologique qu'au point de vue thérapeutique, par la substance active des glandes surrénales désignée communément sous le nom d'adrénaline (1), on s'est efforcé d'élucider la composition, les propriétés et jusqu'à la constitution chimique de cette substance remarquable.

Malgré toutes les recherches, la formule brute de l'adrénaline n'est cependant pas encore établie avec certitude.

Sans tenir compte des résultats obtenus à l'origine, avec des produits amorphes, par von Fürth (2) et par Abel (3), on est en

(1) Et quelquefois sous celui d'épinéphrine, de suprarénine, etc.
(2) *Zeit. phys. Ch.*, 1898, t. **26**, p. 15-47.
(3) *Ibid.*, 1899, t. **28**, p. 318-362.

présence, aujourd'hui, de trois formules principales : celle de Takamine (1) :

$$C^{10}H^{15}NO^3,$$

celle d'Aldrich (2) :

$$C^9H^{13}NO^3,$$

et, enfin, la dernière proposée par Abel (3) :

$$C^{10}H^{13}NO^3,{}^1/_2H^2O,$$

et maintenue par cet auteur malgré les analyses de divers savants (4).

Ces trois formules correspondent aux compositions centésimales suivantes :

	Takamine.	Aldrich.	Abel.
Carbone.....	60.91	59.01	58.82
Hydrogène.....	7.61	7.10	6.86
Azote.....	7.10	7.61	6.86

Elles s'accordent assez mal, le plus souvent, avec les donnée numériques expérimentales qui ont été publiées.

Si on cherche d'où proviennent ces divergences, on les trouve, en dehors des écarts possibles dus aux méthodes analytiques, tout d'abord dans la difficulté de préparer convenablement des quantités notables d'adrénaline : cette substance n'existe dans les glandes surrénales qu'en très minime proportion, de plus, elle s'altère, principalement au contact de l'oxygène, avec une grande rapidité.

On est parvenu, il est vrai, dans les dernières expériences, à obtenir un produit blanc et tout à fait débarrassé du phosphate ammoniaco-magnésien qui, passé d'abord inaperçu, a dû fausser bien des analyses, mais on n'a pas donné jusqu'ici la preuve de la pureté du produit soumis à la combustion. On s'est contenté, en général, de redissoudre et de reprécipiter en masse l'adrénaline que l'on voulait purifier; on a recommencé plusieurs fois ces opérations, souvent en faisant varier les acides et les bases, mais on n'a jamais démontré si on avait affaire à une substance unique ou, au contraire, à quelque mélange de substances voisines. C'est à

(1) *Am. J. of Pharm.*, 1901, t. **73**, p. 523-531.

(2) *Am. J. of Physiol.*, 1901, t. **5**, p. 457.

(3) *D. ch. G.*, 1903, t. **36**, p. 1839-1847; 1904, t. **37**, p. 368-381.

(4) Von Fürth, *Mon. f. Ch.*, 1903, t. **24**, p. 261-291. — Jowet, *Chem. Soc.*, 1904, t. **85**, p. 192-197. — Pauly, *D. ch. G.*, 1903, t. **36**, p. 2944-2949; 1904, t. **37**, p. 1388-1401. — Abderhalden et Bergell, *ibid.*, 1904, t. **37**, p. 2022-2024.

cause de cela que les recherches les plus consciencieuses n'ont point encore apporté le résultat définitif.

J'ai repris en conséquence l'étude systématique de l'adrénaline. Ce sujet m'intéressait d'ailleurs, d'une façon particulière, l'adrénaline étant, en fait, la seule substance connue, d'origine animale, qui soit oxydable par la laccose (1).

J'ai cherché d'abord un procédé de préparation de l'adrénaline qui donnât un produit aussi pur que possible; puis, au lieu de soumettre directement ce produit supposé pur, à l'analyse élémentaire, je l'ai divisé, par deux séries de précipitations fractionnées, en petites portions correspondant chacune à environ un cinquantième ou un soixantième de la masse initiale. C'est seulement par les résultats de l'analyse comparée des diverses portions qu'il a été possible de s'assurer de l'existence d'une seule et même substance dans la préparation examinée et de conclure, du même coup, avec certitude, à la formule brute de l'adrénaline.

Les glandes dont je me suis servi sont celles du cheval. On les enlève aussitôt après l'abattage; on les débarrasse complètement de la graisse qui peut y adhérer, puis on les passe rapidement au hache-viande. On introduit alors 600 gr. de la bouillie obtenue dans un flacon de deux litres à large ouverture; on ajoute 5 gr. d'acide oxalique en poudre fine, puis, peu à peu et en agitant, assez d'alcool à 95° pour remplir le flacon jusqu'au col. On bouche bien et, après deux jours de macération, pendant lesquels on agite de temps en temps, on jette le tout sur une toile, puis on exprime à la presse.

La solution filtrée est concentrée dans le vide, à la température du bain-marie, de manière à chasser tout l'alcool; il se sépare une grande quantité de lécithine, fortement colorée. Pour l'enlever, on agite doucement le liquide trouble avec de l'éther de pétrole et on laisse reposer dans une allonge à robinet. La couche inférieure est décantée, précipitée exactement par l'acétate neutre de plomb et centrifugée.

On obtient ainsi une solution limpide, faiblement colorée en jaune, que l'on distille dans le vide jusqu'au volume d'environ 100 cc. et que l'on additionne d'un petit excès d'ammoniaque. L'adrénaline se précipite aussitôt à l'état cristallisé (2). Après un

(1) G. BERTRAND, *Comptes rendus*, 1904, t. 138, p. 649-650.

(2) Cette précipitation rappelle tout à fait celle du phosphate ammoniaco-magnésien; il faut remuer le liquide en évitant de frotter les parois du vase, sinon l'adrénaline s'y attache facilement.

Si on a employé trop d'acétate de plomb pour déféquer le liquide, l'adré-

dizaine de minutes, on la recueille à la trompe, on la lave à l'eau distillée, puis, afin de la purifier, on la redissout dans l'acide sulfurique à 10 0/0 (environ 2 fois 1/2 le poids de l'adrénaline supposée sèche). On ajoute à la solution un volume d'alcool et, après quelque instants de repos, on sépare à la trompe un peu de sulfate de plomb et de matières organiques insolubles. L'adrénaline est à nouveau précipitée par l'ammoniaque, lavée à l'eau, à l'alcool et desséchée dans le vide.

Toutes ces manipulations doivent être exécutées en évitant le plus possible l'action de l'oxygène, en s'aidant même du gaz carbonique, dont on emplit les flacons et les appareils où s'accomplissent les diverses parties du traitement. Si on laisse une proportion notable de l'adrénaline se transformer en corps bruns par oxydation, il devient très difficile, en effet, d'obtenir un produit blanc.

Les rendements diffèrent à peine de ceux qui ont été fournis, à l'aide d'autres méthodes, par les glandes surrénales de bœuf, de mouton et de porc. 118 kilogr. d'organes frais, provenant de 3,900 chevaux, m'ont donné environ 125 gr. d'adrénaline cristallisée, aussi pure que possible.

Le fractionnement a été effectué, en deux séries de précipitations, sur 110 gr. du précieux alcaloïde. On a dissout cette quantité d'adrénaline dans 600 cc. d'acide sulfurique normal puis ajouté, en plusieurs fois, une quantité d'ammoniaque suffisante pour précipiter le corps basique. A cause de l'équilibre exercé entre l'adrénaline et l'ammoniaque, il a fallu mettre un excès sensible de cette dernière, calculé par rapport à la quantité théorique. Après chaque addition d'ammoniaque, on recueillait à la trompe les cristaux qui s'étaient précipités, on les lavait à l'eau distillée et à l'alcool, puis on les séchait dans le vide (1). On a obtenu ainsi sept portions :

	gr
La portion n° 1 pesait.....	14,0
— n° 2 —	12,5
— n° 3 —	12,0
— n° 4 —	12,0
— n° 5 —	11,0
— n° 6 —	12,0
— n° 7 —	33,0

d'ammoniaque produit un précipité plus ou moins gélatineux (combinaison plombique d'adrénaline ?) difficile à filtrer. Il faut alors acidifier par l'acide sulfurique étendu, qui redissout l'adrénaline et insolubilise le plomb, filtrer et précipiter ensuite par l'ammoniaque.

(1) Avant la dernière précipitation, on avait concentré la liqueur par distillation sous pression réduite.

On a donc récupéré 106gr,5 de produit sur les 110 gr. mis en œuvre. Chaque portion a maintenant été fractionnée à son tour de la même manière, afin d'augmenter les différences qui auraient pu exister entre les produits de tête et les produits de queue dans le cas d'un mélange.

Portion n° 1. — Elle a donné huit fractions de poids sensiblement égaux. La première de ces fractions, paraissant un peu trop colorée, n'a pas été soumise à l'analyse élémentaire. La seconde, encore un peu jaune, a fourni les chiffres suivants :

	1re analyse.	2e analyse.
Carbone	58.53	58.46
Hydrogène	7.27	7.21
Azote	7.74	

Ces chiffres sont peu éloignés, on le voit, de ceux qui correspondent à la formule d'Aldrich. Les nombres donnés par l'analyse de la huitième fraction sont encore plus voisins, ils sont pour ainsi dire théoriques :

Carbone	58.78
Hydrogène	7.25
Azote	7.66

Portions n° 6 et n° 7. — Ces portions de queue ont été divisées respectivement en six et en neuf fractions, aussi à peu près égales entre elles, dans chaque série. On a analysé les dernières :

Queue de la portion n° 6.

Carbone	58.83
Hydrogène	7.19
Azote	7.68

Queue de la portion n° 7.

Carbone	58.72
Hydrogène	7.30
Azote	7.69

Ces résultats concordants montrent d'abord que l'adrénaline extraite des glandes surrénales de cheval est une substance unique et non pas un mélange, ensuite que la formule proposée par Aldrich pour en représenter la composition reste seule admissible.

Le poids moléculaire, trouvé par la cryoscopie de l'adrénaline en solution acétique, correspond bien d'ailleurs à la formule :

$$C^9H^{13}NO^3.$$

L'abaissement du point de congélation d'une solution de 0gr,985 de produit dans 38gr,250 de dissolvant a été, en effet, de 0°,576, d'où :

$$P.\,M. = \frac{39 \times 0{,}985 \times 100}{38{,}250 \times 0{,}596} = 171{,}3,$$

tandis que la théorie indique 183.

C'est là un point qu'il était nécessaire de fixer avant de pénétrer plus avant dans l'étude de l'adrénaline.

N° 230. — Sur un appareil à dosage d'azote; par MM. NICOLAS et DELAUD.

L'appareil dont nous nous servons couramment pour les dosages d'azote par décomposition des sels ammoniacaux sous l'action de l'hypobromite de sodium, est une modification de celui déjà décrit dans ce *Bulletin* par MM. Porcher et Brisac (1). Il se compose d'un ballon laboratoire B de 150 cc. de capacité, où l'on introduit la solution du sel ammoniacal, et d'une ampoule à robinet A, fermée à l'émeri, d'une capacité de 125 cc. et destinée à recevoir le réactif. Cette ampoule est en relation, par le tube en caoutchouc FG avec le ballon B; elle est en outre munie latéralement d'un tube en T (E) qui la fait communiquer d'une part avec le gazomètre CH par l'intermédiaire d'un tube en caoutchouc et d'un autre tube en T portant un robinet à trois voies D; d'autre part avec le ballon B par le tube en caoutchouc MN. Grâce à cette disposition, l'atmosphère de l'ampoule A est, pendant la réaction, en communication permanente avec celles du flacon B et du gazomètre CH, et les variations de volume observées dans le gazomètre ne sont dues qu'au dégagement d'azote.

Comme gazomètre, on peut utiliser celui qui est représenté sur la figure (partie CH de l'appareil) ou mieux le dispositif recommandé par Scheibler pour le dosage de l'acide carbonique en volume (2).

Le fonctionnement de l'appareil est simple. Établir l'égalité de

1) *Bull. Soc. chim.*, 1902, t. 27, p. 1129.
2) V. Fresenius, *Anal. quantit.*, 1re partie, p. 382.

niveau dans les tubes C et H, le liquide dans le tube C affleurant au 0 de la graduation. Placer l'échantillon à analyser dans le ballon B, en ayant la précaution de laisser le robinet à trois voies D en communication avec l'atmosphère. Fermer B avec le bouchon en caoutchouc G. Tourner le robinet D pour interrompre la communication avec l'extérieur. Plonger le ballon B dans une enceinte d'eau froide. Faire couler lentement l'hypobromite en ouvrant le robinet F et agiter le ballon B; on reconnaît que la quantité d'hypobromite ajoutée est suffisante, quand le niveau liquide ne s'abaisse plus dans le tube divisé C. Attendre pour lire le volume que le niveau dans ce tube demeure invariable, puis égaliser les niveaux entre C et H et faire la lecture. Si la température ambiante est la même à la fin qu'au commencement de l'opération, le nombre de centimètres cubes observés donne le volume d'azote dégagé; on ramène ce volume à 0°, à 760 et à l'état sec et on déduit le poids de gaz formé.

L'appareil que nous venons de décrire peut évidemment servir au dosage de l'urée par l'hypobromite. Il présente quelques avantages :

1° Il permet d'ajouter une quantité suffisante de réactif et, par suite, de libérer tout le gaz à mesurer;

2° Il assure, en ce qui concerne le dosage de l'urée, l'absorption complète de CO^2 dégagé, surtout si l'on emploie dans le gazomètre une solution alcaline au lieu d'eau pure;

3° Il permet d'annuler l'influence de la chaleur dégagée dans la réaction;

4° Il est d'un maniement très commode et donne la possibilité de faire très rapidement un dosage d'azote.

Le même appareil peut encore être utilisé pour le dosage de CO^2 dans les carbonates.

(Laboratoire de chimie de l'École vétérinaire de Toulouse.)

N° 231. — Sur la saponification de l'huile de coprah par le cytoplasma; par **MM. Ed. URBAIN, L. SAUGON** et **A. FEIGE.**

Parmi les huiles industrielles dont fait usage la savonnerie, l'huile de coprach présente une importance considérable. On sait, en effet que cette huile entre pour environ 48 0/0 dans la fabrication du savon à Marseille.

L'étude de la saponification de cette huile par les graines de

ricin, ou le cytoplasma des graines oléagineuses qui en est la matière active, présente donc un intérêt de premier ordre.

Des essais de saponification furent entrepris sur des huiles de coprah différentes, en employant du cytoplasma préparé par la méthode de Nicloux et en quantité telle qu'elle représente le poids de matière active contenue dans 3,3 de graines de ricin.

Ces premiers essais ont donné les résultats suivants :

	Coprah industriel.	Cochin Ceylan.	Beurre de coco.
Poids d'huile.....	100.00	100.00	100.00
Acide acétique à 0.2 0/0.....	30.00	30.00	30.00
Huile chargée de cytoplasma.....	4.00	4.00	4.00
Acidité initiale de l'huile.....	13.00 %	9.95 %	0.00
Acidification après 24 heures	75.00	76.00	90.00 %

Ces résultats semblaient donc indiquer que l'acidité initiale de l'huile ralentissait l'action du cytoplasma. Toutefois, le fait qu'une acidité de 9,95 paraissait avoir une influence aussi défavorable qu'une acidité de 13 0/0 nous fit rechercher le poids moléculaire moyen des acides gras.

La présence possible d'acides solubles dans l'eau nous a fait écarter le procédé ordinaire et nous avons employé la méthode suivante :

L'huile acide est traitée par du carbonate de sodium en solution saturée à chaud. Un excès de carbonate sodique fait monter le savon à la surface. L'huile obtenue est lavée pour éliminer toutes traces de savon. On obtient ainsi une huile parfaitement neutre dont on détermine l'indice de saponification. Sur 10 gr. d'huile acide, on tire l'acidité et on détermine sur le même échantillon la quantité de potasse normale nécessaire pour obtenir la saponification complète.

Il est évident que le poids inconnu x d'huile neutre contenu dans 10 gr. d'huile acide, est proportionnel à la quantité de potasse nécessaire pour la saponifier.

Si nous appelons : S, le nombre de milligrammes de potasse pour saponifier 10 gr. d'huile neutralisée; A, l'acidité initiale; N, le nombre de milligrammes de potasse pour saponifier l'huile neutre contenue dans 10 gr. d'huile brute, on a :

$$\frac{10}{S} = \frac{x}{N} \quad \text{d'où} \quad x = \frac{10N}{S}.$$

Le poids des acides libres est donc $10 - x$.

Connaissant le poids de ces acides et la quantité de potasse qui les sature, nous avons pu calculer le poids moléculaire moyen.

Un grand nombre d'essais furent effectués et nous avons trouvé, pour le poids moléculaire moyen des acides libres contenus dans les huiles de coprah, des chiffres variant entre 140 et 203, alors que le poids moléculaire moyen des acides du coprah varie entre 215 et 225.

Les différences considérables dans les poids moléculaires moyens des acides paraissent provenir du degré plus ou moins avancé de l'oxydation des corps gras. Sous l'action de l'air, les huiles commencent par s'acidifier, et cette acidification débute, généralement, par les glycérides des acides gras de la série oléique (1) (P. M. élevés). L'oxydation se poursuivant, elles rancissent, c'est-à-dire que les acides mis en liberté et la glycérine participent à l'oxydation; de là, apparition d'acides à P. M. faibles (2).

En fait, nous avons pu, dans les huiles industrielles de coprah dont le P. M. moyen des acides libres était de 140, mettre en évidente la présence d'acide formique et d'acide propionique.

La mesure du P. M. des acides libres dans les huiles industrielles est un indice précieux de la qualité de ces huiles.

Les essais de saponification menés parallèlement montrent que, pour une même acidité initiale de l'huile, l'action du cytoplasma est d'autant plus retardée que le poids moléculaire des acides libres est plus bas.

	Huile coprah I.	Huile coprah II.	Huile coprah neutre.	Huile coprah neutre additionnée d'acides provenant de saponification par le cytoplasma.
Poids d'huile.....	100	100	100	100
Acide acétique à 0.20/0.	30	30	30	30
Huile chargée de cytoplasma.....	4	4	4	4
Acidité init. de l'huile.	10.2	10.7	0	10
Poids mol. moyen des acides libres.....	144	203	»	218
Acidité après 24 h	75.0	85.2	88.0	86.7
Acidification vraie....	64.8	74.5	88.0	76.7

(1) Nous avons vérifié que l'indice d'iode de l'huile acide est toujours plus élevé que celui de l'huile neutre qu'on ne peut séparer. L'acidification qu'avec le temps toutes les huiles subissent — même celles qui ont été purifiées et filtrées — débute donc bien par les glycérides des acides non saturés.

(2) L'oxydation due à l'action de l'air n'exclue pas l'action diastasique du cytoplasma contenu dans l'huile, mentionnée déjà par J. Lewescowitsch (*Journ of the Soc. of chem. Ind.*, 1903, p. 67).

Ainsi qu'on le sait, l'huile de coprah contient un grand nombre de glycérides très différents et il nous a paru intéressant de rechercher si le cytoplasma ne s'adressait pas, de préférence, aux uns plutôt qu'aux autres.

Nous avons arrêté des saponifications faites dans les mêmes conditions après des temps différents.

L'émulsion était coupée et on cherchait l'indice de saponification de l'huile neutre restant et des acides gras formés par la méthode indiquée plus haut. Dans le cas présent, étant donné la grande quantité de savon formé, on séparait l'huile par turbinage.

Voici les résultats obtenus :

	Acidité.	Indice de saponification de l'huile primitive.	Indice de saponification de l'huile neutre restant.	Poids moléculaire moyen des gras formés.
Après 2 heures.....	33.8 %	258	257	219
Après 3 h. 30 m....	50.9	258	257	214
Après 20 heures....	78.1	258	268	211

On peut donc dire que le cytoplasma s'adresse indifféremment aux glycérides en présence, l'huile neutre restant et les acides gras formés étant toujours semblables, quel que soit le degré de saponification obtenu.

Ce dernier point est en désaccord avec l'affirmation de Cormstein, Hoyer et Wartenberg qui disent que — s'il y a des corps gras neutres qui ont échappé au dédoublement — ce sont toujours les éthers des acides gras inférieurs (1).

Cette observation basée seulement sur la saponification incomplète de la tributyrine a été de leur part mal interprétée. La cause de l'arrêt de la saponification tient uniquement à l'acide butyrique mis en liberté. Dès que celui-ci atteint la proportion de 5 0/0, il gêne considérablement le travail du cytoplasma et quand il y en a 10 0/0 toute saponification est arrêtée.

Les expériences suivantes en apportent la preuve convaincante.

I.

Huile de coprah.....	100	100	100	100
Acide acétique N/10.....	30	30	30	30
Huile chargée de cytoplasma.....	4	4	4	4
Acide butyrique.....	0	1	5	10
Acidité 0/0 après 24 heures.....	91.84	70.2	3.47	0

(1) *D. ch. G.*, t. 35, p. 3988.

II.

Huile de coton.....	100	100	100	100
Acide acétique N/10.....	30	30	30	30
Huile chargée de cytoplasma.....	4	4	4	4
Acide butyrique.....	0	1	5	10
Acidité 0/0 après 24 heures.....	85	67.3	0.46	0

Indépendamment des enseignements que l'industrie peut tirer de ces expériences, il nous semble qu'il y a là une méthode permettant de diagnostiquer la présence de la margarine dans le beurre. L'addition de margarine devant avoir comme effet de diluer les différents glycérides du beurre et, conséquemment, de retarder le moment où l'acidité butyrique fait sentir son influence sur la marche de la saponification.

EXTRAITS DES MÉMOIRES FRANÇAIS

Poids atomique de l'azote. Analyse par pesée du protoxyde d'azote; Ph. A. GUYE et **St. BOGDAN** (*C. R.*, t. **138**, p. 1491; 13.6.1904). — Le protoxyde d'azote était préparé par décomposition, en solution aqueuse, du sulfate ou du chlorhydrate d'hydroxylamine par le nitrite de sodium. Ce protoxyde d'azote, séché, était recueilli dans un tube rempli de charbon pur qui le condense à froid en assez grande quantité et le laisse dégager par la chaleur. Le gaz était dirigé sur une spirale de fer chauffée électriquement, et décomposé en N et O qui se fixait sur la spirale.

La pesée de l'appareil à N^2O et celle de l'appareil contenant la spirale, avant et après l'expérience donnait le poids de N^2O consommé et le poids d'O qu'il contient. On peut en déduire le poids atomique de l'azote dans le système O = 16. On a trouvé comme moyenne de cinq expériences : N = 14,007. Cette moyenne n'est pas définitive, mais sa concordance avec la valeur 14,004 fournie par les méthodes physicochimiques permet que conclure que le poids atomique de l'azote actuellement admis (14,04 d'après Stas) doit être modifié et remplacé par un chiffre voisin de 14,01.

R. MARQUIS.

Effets chimiques de la lumière. Action de l'acide chlorhydrique sur le platine et sur l'or; M. BERTHELOT (*C. R.*, t. **138**, p. 1297; 30.5.1904). — Le platine et l'or sont attaqués par HCl fumant lorsqu'on opère en présence de la lumière et à la température ordinaire, surtout en ajoutant dans les liqueurs une trace d'un sel peroxydable à l'air, tel que le chlorure manganeux. Ces réactions n'ont pas lieu dans une obscurité complète. La présence du chlorure manganeux n'est d'ailleurs pas indispensable, mais il a une influence accélératrice très marquée sur la réaction.

R. MARQUIS.

Sur la radioactivité des gaz qui se dégagent de l'eau des sources thermales; P. CURIE et A. LABORDE (*C. R.*, t. **138**, p. 1150; 9.5.1904). — Les gaz dégagés au griffon d'un grand nombre de sources, étudiés par les auteurs se sont montrés radioactifs. On trouvera dans cette note un tableau comparatif des quantités d'émanation contenues dans ces gaz. Les gaz dissous dans les eaux minérales sont également radioactifs. La quantité d'émanation extraite de 10 lit. d'eau est, pour certaines sources (Plombières : sources du Crucifix, des Capucins Luxeuil, Bain des Dames) de l'ordre de grandeur de la quantité d'émanation dégagée par 1 gr. de bromure de radium pur en 1 minute. Si l'on extrait les gaz de l'eau 2 mois après leur arrivée de la source, la quantité d'émanation est beaucoup plus faible. La radioactivité n'est donc pas créée par un sel de radium contenu dans l'eau.

R. MARQUIS.

Emanation du radium (Exradio), ses propriétés, ses changements; sir William RAMSAY (*C. R.*, t. **138**, p. 1388; 6.6.1904). — L'émanation du radium a été isolée de la façon suivante : 70 milligr. de bromure de sodium ont été dissous dans l'eau distillée, la solution a été placée dans 3 ampoules de verre reliées à la pompe à mercure. Le bromure de radium décompose l'eau lentement, de sorte que chaque semaine, le vide étant fait, on recueillait 8 à 10 cc. d'un mélange d'O et d'H contenant un excès de ce dernier gaz avec une certaine quantité d'émanation. On a fait détoner ce mélange dans un eudiomètre en prenant des précautions spéciales pour éviter l'introduction d'impuretés. Le résidu, séché, a été condensé dans l'air liquide, puis on a fait le vide de façon à enlever l'hydrogène. L'émanation étant ramenée à l'état gazeux a été recueillie dans un tube capillaire jaugé de façon à mesurer son volume à des pressions diverses, on a pu ainsi s'as-

surer qu'elle se comportait comme un gaz ordinaire (son volume à la pression normale était de 0cc,0254). L'émanation, conservée dans le tube jaugé à pression constante, a diminué de volume régulièrement en conservant sa luminosité. Après 3 semaines, il ne restait que 1/10 de mm. qui émettait autant de lumière qu'au début de l'expérience; au bout d'un mois toute lumière avait disparu. En abaissant alors le mercure pour faire le vide et en chauffant légèrement, on a obtenu un gaz représentant à peu près 4 fois le volume originel de l'émanation et qui donnait le spectre de l'hélium.

La densité de l'émanation est voisine de 80, son poids atomique est donc voisin de 160 (si la moléc. est monoatomique, ce qui est vraisemblable). En comparant ce poids atomique à celui du radium (225) on peut calculer qu'un atome de radium mettrait un millier d'années à se transformer en émanation.

L'auteur donne les longueurs d'onde des lignes du spectre de l'émanation. Il propose de donner à ce gaz le nom *d'exradio*.

R. MARQUIS.

Formation de l'hydrogène silicié SiH^4 par synthèse directe à partir des éléments; **A. DUFOUR** (*C. R.*, t. **138**, p. 1040; 25.4.1904). — L'auteur a pu mettre en évidence la formation d'hydrogène silicié dans l'action de l'hydrogène sur le silicium à la temp. de l'arc électrique ou à celle du chalumeau oxyhydrique. Ce corps a été caractérisé par ses différentes propriétés chimiques et par son point d'ébullition — 114°. R. MARQUIS.

Réduction de la silice par l'hydrogène; **A. DUFOUR** (*C. R.* t. **138**, p. 1101; 2.5.1904). — La silice est réduite à haute température par l'hydrogène; il se fait de l'hydrogène silicié et de l'eau; la réaction inverse est possible. Cette réduction explique le phénomène de la dévitrification apparente des tubes de silice quand on les travaille au chalumeau. Elle permet de donner une explication satisfaisante des expériences de Boussingault et de Schützenberger sur la siliciuration, à distance, du platine par la silice, dans une atmosphère d'hydrogène. R. MARQUIS.

20 Novembre 1904 3e série, t. XXXI-XXXII, n° 22

BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

COMPRENANT

LE PROCÈS-VERBAL DES SÉANCES, LES MÉMOIRES

PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ

L'ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

PUBLIÉS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER

LA REVUE DES BREVETS, ETC.

COMMISSION D'IMPRESSION :

MM. G. ANDRÉ, V. AUGER, A. BÉHAL, G. BERTRAND, A. GAUTIER, M. HANRIOT, H. MOISSAN.

RÉDACTEURS :

MM. P. ADAM, V. AUGER, BLAISE, L. BOURGEOIS, L. BOUVEAULT, BURCKER, COPAUX, A. CORVISY, M. DELACRE, DESGREZ, J. DUPONT, FERNBACH, FREUNDLER, HÉBERT, LAMBLING, LESPIEAU, MARQUIS, F. REVERDIN, TH. SCHNEIDER, SIMON, VALEUR, VÈZES, WAHL, ED. WILLM.

Secrétaire de la rédaction : M. BÉHAL.

Ce numéro contient :

Procès-verbaux et Mémoires..... Tome XXXI, p. 1201 à 1218
Analyse des Travaux étrangers..... Tome XXXII, p. 1153 à 1232

Le *Bulletin* paraît en deux parties : **Mémoires — Travaux étrangers**, destinées à être, en fin d'année, classées et reliées séparément. Il est servi gratuitement à tous les membres de la Société.

Les personnes étrangères à la Société peuvent s'abonner aux prix suivants :

UN AN : Paris, 30 fr. — Départements, 32 fr. — Union postale, 33 fr.

Périodicité bi-mensuelle (5 et 20 de chaque mois).

Les abonnements peuvent être pris aux bureaux de la Société, 8, rue Favart.

PARIS

MASSON ET Cie, EDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, Boulevard Saint-Germain (6e)

1904

JOURNAL DE CHIMIE PHYSIQUE

Électrochimie, Thermochimie, Radiochimie, Mécanique chimique, Stœchiométrie. (Mémoires originaux. — Revue d'ensemble. — Bulletin bibliographique comprenant l'analyse des périodiques, des brevets et des livres. — Un volume grand in-8° de 600 à 700 pages.)

A la suite d'un arrangement passé avec l'Éditeur du « Journal de Chimie physique », le prix de l'abonnement à ce recueil a été réduit de 25 fr. à 22 fr. par volume pour les Membres de la Société Chimique

Pour être admises au bénéfice de ce prix réduit, les demandes d'abonnement doivent être adressées DIRECTEMENT à l'Administration du « Journal de Chimie physique », 4, rue du Vieux-Collège, à Genève, accompagnées d'un mandat-postal de 22 fr. et d'une bande justificative du « Bulletin de la Société Chimique » de l'année courante.

GRANDS PRIX

PARIS 1889 & 1900

DE LAIRE & Cie

92, Rue Saint-Charles, PARIS

PRODUITS DE CHIMIE ORGANIQUE

USINES

92, Rue Saint-Charles et Quai des Moulineaux, 47

(PARIS) — (ISSY)

INSTRUMENTS DE PRÉCISION EN VERRE

CONSTRUCTEUR

G. BERLEMONT, 11, rue Cujas — Paris.

Chargé des Cours du Travail du Verre à l'École de Physique et de Chimie et à la Faculté des Sciences de Paris.

INSTALLATION TECHNIQUE DE LABORATOIRES SCIENTIFIQUES ET INDUSTRIELS

VERRERIE, TERRE, GRÈS, PORCELAINE, CHAUFFAGE. **Téléphone 807-12**

SOMMAIRE DU N° 22

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

Pages.

BERG (A.). Sur une réaction des sucres à fonction aldéhyde..... 1216
BOUDOUARD (O). Les alliages de zinc et de magnésium..... 1201
BOUVEAULT (L.) et G. BLANC. Hydrogénation des éthers des acides bibasiques..... 1203
BOUVEAULT (L.) et G. BLANC. Sur l'hydrogénation des éthers-sels des acides non saturés..... 1206
BOUVEAULT (L.) et G. BLANC. Hydrogénation des éthers des acides possédant en outre les fonctions éther-oxyde ou acétal..... 1210
BOUVEAULT (L.) et G. BLANC. Hydrogénation des éthers des acides-alcools et des acides cétoniques..... 1213
CHARABOT (Eug.) et Alex. HÉBERT. Etude sur les états successifs de la matière végétale..... 1233
EFFRONT (Jean). Action des acides amidés sur l'amylase..... 1230
VALEUR (Amand). Benzopinacone et β-benzopinacoline..... 1217
VIGNON (Léo) et SIMONET. Dérivés substitués du phényldiazodiphénylamine..... 1222
SCHIFF (Hugo). Sur la formation de l'anilide protocachétique..... 1220

EXTRAITS DES MÉMOIRES FRANÇAIS.

ASTRUC (A.) et E. BAUD. Thermochimie et acidimétrie de l'acide monométhylarsinique..... 1213
BERGER (E.). Sur un phosphite ferrique basique..... 1230
BEULAYGUE (L.). Méthode de dosage des matières protéiques végétales..... 1214
BEULAYGUE (L.). Le monosulfure de sodium comme réactif indicateur, dans le dosage du glucose par la liqueur de Fehling..... 1245
BOURQUELOT (E.) et H. HÉRISSEY. Nouvelles recherches sur l'aucubine..... 1245
BOURQUELOT (Em.) et L. MARCHADIER. Etude de la réaction provoquée par les ferments oxydirects (anaéroxydases)..... 1218
CARRÉ (P.). Sur les éthers phosphoriques de la glycérine..... 1240
CHENU (Jean) et Albert MOREL. Localisation de l'iode dans les glandules parathyroïdes externes. 1247
DITTE (A.). Sur la formation dans la nature des minerais de vanadium..... 1238
DUFOUR (A.). Volatilisation apparente du silicium dans l'hydrogène..... 1238
GRIGNARD (V.). Action du magnésium et des combinaisons organo-magnésiennes sur le bromophénetol..... 1240
GRIMBERT (L.). Recherche de l'urobiline dans les urines..... 1245
HALLER (A.). Sur un nouveau mode de préparation des dérivés alcoylés et alcoylidéniques des cétones cycliques. Application à la préparation des alcoylmenthones..... 1241
HALLER (A.) et F. MARCH. Influence qu'exerce sur le pouvoir rotatoire de certaines molécules leur combinaison avec les radicaux non saturés. Ethers allyliques du borméol, du menthol, du β-méthylcyclohexanol et du linalol..... 1241
HENRIET (H.). Dosage de la formaldéhyde atmosphérique..... 1244
HERVIEUX (C.). Recherche de l'indoxyle dans le sang..... 1246
HERVIEUX (C.). Recherches de l'indol et du scatol dans le sang..... 1246
JOANNIS (A.). Sur quelques sels cuivreux..... 1240
JOFFRIN (H.). Application du gaz acétylène au chauffage des étuves à germination au moyen d'un régulateur automatique de température..... 1244
LESAGE (J.). Extrait sec du suc pancréatique..... 1248
MAZÉ. Sur l'isolement de la zymase dans les tissus animaux et végétaux..... 1245
MEURICE (J.). Sur un appareil destiné à régulariser le fonctionnement des trompes à vide..... 1244
MOLLER (P.-Th.) et Ed. BAUER. Sur l'acide cacodylique et les corps amphotères..... 1243
ROBIN (Lucien). Un nouvel indicateur. Son emploi pour la recherche de l'acide borique en général, et dans les substances alimentaires en particulier..... 1214
SCHMIDLIN (Jules). Les sels polyacides des rosanilines..... 1242
SCHMIDLIN (Jules). Composés additionnels chlorhydriques des sels des rosanilines; leur dissociation, thermochimie et constitution..... 1242
SCHMIDLIN (Jules). Composés additionnels ammoniacaux de rosanilines..... 1242
PÉCHEUX (H.). Sur les alliages plomb-aluminium..... 1238
PÉCHEUX (H.). Sur les alliages zinc-aluminium..... 1239
PÉCHEUX (H.). Sur une propriété des alliages étain-aluminium..... 1239
PÉCHEUX (H.). Sur les alliages de l'aluminium avec le bismuth et le magnésium..... 1239
VIGOUROUX (E.). Formation de l'hydrogène silicié par synthèse directe à partir des éléments. 1238

SUITE DU SOMMAIRE

ANALYSE DES TRAVAUX ÉTRANGERS.

Chimie générale.

Page

FINDLAY (Alexander). Les courbes des points de congélation des isomères dynamiques. Thiocyanate d'ammonium et thiocarbamide.....
BRUNER (L.). Sur le nitrométhane comme dissolvant.....
BURKE (Katharine Alice) et Frederick George DONNAN. Dynamique chimique des iodures alcoylés.

Chimie minérale.

DAWSON (Henry Medforth). La formation des periodures et les solvants organiques.....
POLLOK (James Holms). La chaleur de formation du chlorure de glucinium.....
RAY (Prafulla Chandra). Le nitrite mercurique et sa décomposition par la chaleur.....

Chimie organique.

ACREE (S. F.) et O. W. WILLCOX. Sur le phényl-1-dithio-3.5-urazol.....
ANDREASCH (R.) et A. ZIPSER. Sur les acides rhodamiques substitués et leurs produits de condensation avec les aldéhydes (II).....
ANGELI (A.). Nouvelles recherches sur les diazoïques des acides gras.....
AUTENRIETH (W.) et Julius KOBURGER. Sur l'action des amines aromatiques sur l'éthylènedisulfochlorure et sur les dérivés vinylsulfoniques.....
BAEYER (A.) et A. VILLIGER. Sur la dibenzylidène-acétone et le triphénylméthane.....
BAMBERGER (E.). Action du sulfate de méthyle sur l'anthranile et sur l'aldéhyde o.-aminobenzoïque. Contribution à l'étude de l'anthranile.....
BAMBERGER (E.) et A. WETTER. Diazotation du nitrobenzène.....
BAUER (Fr.). Action de l'acide sulfurique sur le butane-1.3-diol.....
BONE (William Arthur), John Joseph SUDBOROUGH et Charles Henry Graham SPANKLING. Les éthers acides des acides succiniques méthylsubstitués.....
BRUHL (J. W.). Sur les alcoolates.....
BUCHNER (Eduard) et Stephan HEDIGER. Sur l'acide benzonorcaradiène-carbonique.....
BUCHNER (E.) et Léon FELDMANN. Ether diazoacétique et toluène.....
BULOW (C.). Contribution à l'étude de la bis-4-méthyl-3-pyrazolone de Curtius.....
CHESTAKOF (P. I.). Action des hypochlorites sur l'urée et ses dérivés.....
CIHLAR (M.) Sur l'isopropylacetaldéhyde et ses produits de condensation.....
COHEN (Julius Behrend) et Joseph MARSHALL. La réduction du 2:6-dinitrotoluène par l'hydrogène sulfuré.....
COHEN (J. B.) et T. S. PATTERSON. Sur la synthese asymétrique de l'acide valerique actif effectuée par M. Marckwald.....
CURTIUS (Th.). Sur la décomposition spontanée du glycocollate d'éthyle.....
CURTIUS (Th.) et A. BENRATH. Sur l'acide benzoylpentaglycylamino-acétique.....
CURTIUS (Ch.) et E. MULLER. Recherches sur les diazo-éthers gras.....
DIXON (Augustus Edward). Sur certains composés organiques phosphorés.....
EGOROF (J. V.). Action du peroxyde d'azote sur les acides non saturés de la série $C^nH^{2n-6}O^2$ (IV).
EGOROF (J. V.). Action du peroxyde d'azote sur les acides non-saturés de la série $C^nH^{2n-8}O^2$ (V).
EULER (H. et A.). Sur l'éther α-nitroso-β-nitrosaminobutyrique et sur ses dérivés.....
FORSTER (Martin Onslow) et Frances Mary Gore MICKLETHWAIT. Etudes dans la série camphanique (13e partie). Action du peroxyde d'azote sur le 1-nitrocamphène.....
FOX (John Jacob) et John Théodore HEWITT. Etudes sur la série de l'acridine (1re partie).....
GLASER (Erhard). Action de l'acide cyanhydrique sur le méthyloldiméthylethanal.....
GOLDSCHMIDT (H.). Sur les m-nitrobenzaldoximes isomériques.....
GREEN (Arthur George) et Arthur George PERKIN. La constitution de la phénolphtaléine.....
GROSSMANN (H.) et H. POKTTER. Influence de la température sur le pouvoir rotatoire spécifique des composés très actifs.....
HAASE (H.) et A. STUTZER. Contribution à l'étude de l'acide béhénolique.....
HANTZSCH (A.). Sur l'isomérie des diazotates.....
HARRIES (C.) et P. REICHARD. Nouvelle préparation des amino-aldéhydes.....
HARVEY (Alfred William). Une note sur les composés de phényldiméthylallylammonium.....
HEIDE (C. von der). Action de l'ether diazo-acétique sur des composés renfermant deux doubles liaisons voisines.....
HEMMELMAYR (Franz v.). Action de l'acide nitrique sur l'acide β-résorcylique et sur ses dérivés.
ILJINSKY (M.). Préparation d'acides sulfonés isomères par catalyse.....
JOCHUM (E.) et St. von KOSTANECKI. Sur la 1.3-dioxy-β-méthylchromone.....
KIJNER (N. M.). Transformation de l'acide bromisobutyrique en acétone.....
KIJNER (N. M.). Sur la bromuration de l'acide triméthylène-carbonique.....
KIJNER (N. M.). Sur la thuylamine.....
KIPPING (Frédéric Stanley) et Arthur Henry SALWAY. L'arrangement dans l'espace des groupes combinés avec l'atome d'azote trivalent.....
KLAGES (August). Sur les amylbenzénes.....
KOHN (M.). Sur quelques derivés de la diacétono-alkamine.....
KONOVALOF (M.). Action de l'acide azotique sur les cétones cyclíques (I).....
KOUKOURITCHKINE (K.). Préparation et propriété du diméthylallène symétrique.....
KOURSANOF (N. J.). Sur les naphtènes phénylés.....

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 232. — Les alliages de zinc et de magnésium; par M. O. BOUDOUARD.

Continuant l'étude des alliages du magnésium (1), je me suis adressé à ceux que donne ce métal avec le zinc ; nous n'avons sur ce sujet que les résultats obtenus par Parkinson : ce savant indique avoir obtenu, en fondant du zinc avec 10 0/0 de magnésium, un métal très dur et très cassant, dont la couleur est blanc d'étain.

Fusibilité. — Étant donné les points de fusion relativement bas du zinc et du magnésium, j'ai employé, pour déterminer la courbe de fusibilité de leurs alliages, le même dispositif expérimental que celui qui m'avait servi lors de mes recherches sur les alliages de magnésium avec l'aluminium, le cadmium et le cuivre. Les résultats obtenus sont les suivants :

Mg p. 100 en poids.	Zn p. 100 en poids.	Températures.	Mg p. 100 en poids.	Zn p. 100 en poids.	Températures
»	100	420°	40	60	340°
5	95	355	50	50	366
10	90	515	60	40	130
15	85	570	70	30	495
20	80	570	80	20	558
25	75	527	90	10	600
30	70	495	100	»	635

Si l'on construit la courbe en portant en abscisses les proportions en poids de magnésium et en ordonnées les températures, on remarque que la courbe présente un maximum ($t > 570°$) et deux minima (355° et 332°). Le point maximum met en évidence l'existence d'une combinaison définie répondant à la formule Zn^2Mg; nous verrons plus loin que l'étude microscopique m'a conduit à admettre l'existence d'une autre combinaison de formule $ZnMg^4$.

(1) *Bull. Soc. chim.* (3), t. 27, p. 5, 45, 854; t. 29, p. 629.

Propriétés physiques et mécaniques. — La couleur des alliages zinc-magnésium est d'un blanc plus ou moins brillant.

Le métal à 10 0/0 de zinc se scie et se lime bien, il se craquelle par le martelage. Au delà, la fragilité augmente : le métal à 20 0/0 finit par se casser sous le marteau, et celui à 30 se brise entre les mâchoires de l'étau ; la cassure est d'apparence grenue. De 50 à 90 0/0 de zinc, le métal se casse net sous le marteau ; quelquefois même sous le simple effort du sciage, il s'effrite facilement ; la cassure est conchoïdale, ou à grain très fin comme dans l'alliage à 90 0/0..

Métallographie. — Si l'on attaque le culot 90 Zn-10 Mg par la potasse concentrée (50 0/0) pendant 2 à 3 minutes, on observe, au grossissement 125, une série de plages alternativement blanches et noires ; au grossissement 650, on reconnaît l'hétérogénéité des parties noires qui prennent alors l'aspect d'une perlite de grandes dimensions.

L'examen de la surface polie du culot 50 Zn-50 Mg laisse apparaître en bas-relief une belle cristallisation : sur le fond blanc de la préparation, se détachent des jolies arborescences, cristaux d'une combinaison définie correspondant à la formule $ZnMg^4$.

Le polissage des alliages de magnésium et de zinc est très difficile.

Combinaisons définies. — 1° Zn^2Mg. — La composition centésimale théorique correspond à 84,2 de zinc et 15,8 de magnésium.

Si l'on attaque le culot 80 Zn-20 Mg par l'acide chlorhydrique à 3 0/0, à froid, et si on laisse en contact pendant plusieurs jours le métal se désagrège et donne une poudre métallique dont la composition correspond à la combinaison Zn^2Mg (on a trouvé des nombres variant de 84,0 à 84,2 de zinc).

2° $ZnMg^4$. — La composition centésimale théorique de cet alliage correspond à 40 de zinc et 60 de magnésium.

Le meilleur procédé permettant d'isoler cette combinaison consiste à traiter le culot 70 Mg-30 Zn par une solution de chlorhydrate d'ammoniaque à 5 0/0, à chaud et pendant plusieurs heures ; il se dépose une poudre métallique répondant à la composition centésimale indiquée ci-dessus. On a trouvé, comme proportion de zinc, des nombres compris entre 39,3 et 41,0 0/0. L'attaque à froid conduit au même résultat final, mais elle demande beaucoup plus de temps.

(Travail fait au Collège de France, laboratoire de M. Le Chatelier.)

N° 233. — Hydrogénation des éthers des acides bibasiques; par MM. L. BOUVEAULT et G. BLANC.

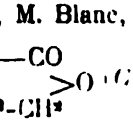
Nous avons appliqué aux éthers neutres des acides bibasiques notre méthode d'hydrogénation des acides monobasiques; nous avons constaté que les deux groupes CO^2R étaient réduits et qu'il se forme un glycol biprimaire.

Les conditions opératoires sont très différentes suivant les espèces et les rendements très variables; de plus la solubilité dans l'eau et l'insolubilité dans l'éther des glycols qui prennent naissance rendent assez laborieuse leur séparation d'avec les matières minérales.

Nous avons de plus constaté que les éthers capables de se condenser sous l'influence du sodium ou de son éthylate pour donner des dérivés cycliques, se réduisent très mal. C'est ce qui arrive pour les éthers des acides des séries succinique et adipique, susceptibles de se condenser en éthers succinylsucciniques ou cyclopentanonecarboniques. Ces produits de condensation sont des éthers β-cétoniques fournissant des dérivés sodés à peu près insolubles dans la solution alcoolique d'éthylate de sodium et échappant par cela même à la réduction. Quand on traite ensuite par l'eau, les dérivés β-cétoniques sont détruits et régénèrent les sels de sodium des acides correspondant aux éthers employés.

Les éthers des acides substitués se réduisent mieux, sans doute parce qu'ils se condensent moins facilement; de plus leurs glycols possèdent une certaine solubilité dans l'éther qui rend leur extraction plus aisée.

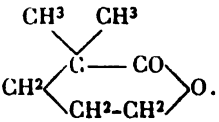
L'hydrogénation de l'αα-diméthylsuccinate d'éthyle nous a donné avec un rendement passable le **2.2**-diméthylbutanediol-**1.4**, liquide incolore et visqueux bouillant à **123°** sous 10 mm. Trouvé : C, 59.7; H, 11.6 — calculé pour $C^6H^{14}O^2$: C, 61.0; H, 11.8. D 0,996.

Il se fait en même temps une très petite quantité d'une lactone dont l'un de nous, M. Blanc, a reconnu être l'αα-diméthylbutyrolactone  (*C. R.*, t. **138**, p.579). Trouvé : C, 63.2; H, 8.9 — calculé pour $C^6H^{10}O^2$: C, 63.2; H, 8.8.

L'αα-diméthylglutarate d'éthyle se réduit assez bien, on obtient **22**-diméthylpentanediol-**1.5**, liquide incolore bouillant à **130°**

sous 12 mm. Trouvé : C, 70.6; H, 13.6 — calculé pour $C^7H^{14}O^2$: C, 70.6; H, 13.7.

On obtient en même temps une certaine quantité d'une lactone nouvelle la 2-diméthylpentanolide-5



dont l'un de nous a déterminé la constitution (G. Blanc, *C. r.* t. **138**, p. 580).

La réduction de l'adipate d'éthyle est particulièrement difficile : il faut, après avoir chassé l'alcool, saturer la solution alcaline par l'acide carbonique ou de l'acide sulfurique, essorer le sel minéral précipiter les eaux-mères par l'alcool, essorer à nouveau et distiller à sec les eaux-mères dans le vide. On reprend ensuite le résidu par l'alcool absolu et l'on précipite par l'éther la solution alcoolique. C'est dans la solution éthéro-alcoolique que se trouve le glycol on l'en extrait par la distillation d'abord à l'air puis dans le vide.

66 gr. d'adipate de méthyle ont fourni 2 grammes d'un glycol l'*hexanediol-1.6* bouillant à 151° sous 12 mm. et fondant à 41° est identique au produit récemment décrit par M. l'abbé Hamel (*C. R.*, t. **136**, p. 245).

La réduction du β-méthyladipate d'éthyle fournit un produit qu'il faut soumettre à cette même méthode d'extraction compliquée; le rendement est cependant un peu meilleur. Le *3-méthyl-hexanediol-1.6* est un liquide visqueux bouillant à 160-165° sous 15 mm. Trouvé : C, 63.2; H, 11.8 — calculé pour $C^6H^{14}O^2$: C, 63.6; H, 12.1.

La réduction du subérate de méthyle donne un résultat bien plus avantageux. Le glycol, qui prend naissance, l'*octane-diol-1.8* est sensiblement soluble dans l'éther aqueux, on peut donc l'enlever à la solution alcaline débarrassée d'alcool, mais il faut une vingtaine d'épuisements au moins. Le résidu de l'évaporation de l'éther distillé dans le vide fournit ce glycol à l'état de pureté. Il passe à 172° sous 20 mm., sous forme d'un liquide incolore qui cristallise aussitôt. En le faisant recristalliser dans un mélange bouillant de benzène et d'alcool, on obtient de magnifiques cristaux prismatiques, fondant à 63°. Le rendement est d'environ 40 0 0. Trouvé : C, 65.33; H, 12.07 — calculé pour $C^8H^{18}O^2$: C, 65.25; H, 12.

Pendant que nous accomplissions ces recherches, le même glycol a été obtenu par M. E. Loebl dans l'action de l'acide nitreux

sur l'octométhylène-diamine (*Mon. f. Ch.*, t. **24**, p. 403); il lui donna le point de fusion de 58°5.

Le sébate de méthyle est très facile à hydrogéner; le rendement en décanediol-1.10 atteint 60 0/0. Comme il est notablement soluble dans l'éther le nombre des épuisements est bien réduit. Ce curieux glycol bout à 179° sous 11 mm.; il cristallise aussitôt et après recristallisation dans le benzène bouillant, il forme de beaux cristaux incolores et d'odeur caractéristique, fondant à 71°5.

Ce décanediol a été décrit tout récemment, postérieurement à la publication de notre méthode d'hydrogénation des éthers, par M. H. Scheuble et E. Loebl qui le préparent en réduisant la diamide de l'acide sébacique au moyen du sodium et de l'alcool amylique (*Mon. f. Ch.*, t. **25**, p. 344). Trouvé : C, 69.04; H, 12.61 — calculé pour $C^{10}H^{22}O^2$: C, 68.9; H, 12.6.

Nous avons également tenté de réduire le camphorate de méthyle, mais le résultat est peu encourageant; nous n'avons obtenu qu'une très petite quantité de glycol cristallisant difficilement. Presque tout le produit est retrouvé à l'état d'allocamphorate de méthyle.

Hydrogénation du diisobutylmalonate d'éthyle. — Nous n'avons pas tenté la réduction du malonate d'éthyle, parce que cet éther se condense sous l'influence de l'éthylate de sodium; de plus il eût été à peu près impossible d'extraire le triméthylèneglycol de la masse saline à laquelle il aurait été mélangé. Nous avons soumis à l'hydrogénation un éther malonique disubstitué, par conséquent sans action sur l'éthylate de sodium, et nous avons choisi un radical substituant de poids moléculaire assez élevé, le radical isobutyle, afin d'obtenir un glycol peu soluble dans l'eau et très soluble dans l'éther.

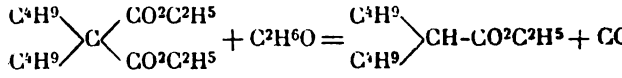
Nous avons hydrogéné 96 gr. du diisobutylmalonate d'éthyle; l'opération s'effectue sans difficulté, mais elle donne naissance à plusieurs produits. La portion principale (35 gr.) reste en dissolution dans la lessive de soude et est constituée par de l'*acide diisobutylacétique* bouillant à 165° sous 20 mm. La portion neutre se sépare à la distillation en deux fractions :

La première (15 gr.) est formée par de l'*alcool diisobutyléthylique*, liquide incolore, bouillant à 204° à la pression ordinaire. d_0^4 - 0,846 Trouvé : C, 75.4; H, 14.0 — calculé pour $C^{10}H^{22}O^2$: C, 76.0; H, 13.9.

Le seconde (10 gr.) constitue le glycol cherché, le *diisobutyltriméthylèneglycol* ou *2.4.4.6-tétraméthylheptanediol-4'1'*, liquide insoluble dans l'eau et assez visqueux, bouillant à 155-160° sous

20 mm. Trouvé : C, 70.5 ; H, 12.3 — calculé pour $C^{14}H^{26}O^2$: C, 70.2 ; H, 12.8.

A côté de la réaction normale et attendue, il s'en passe une seconde qui est due à une rupture préalable de la molécule due à l'éthylate de sodium.



Le diisobutylacétate naissant est aussitôt réduit partiellement, c'est pourquoi on obtient une notable quantité de l'alcool correspondant.

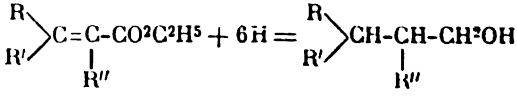
(Laboratoire de chimie organique de la Sorbonne.)

N° 234. — Sur l'hydrogénation des éthers-sels des acides non saturés; par **MM. L. BOUVEAULT et G. BLANC.**

L'hydrogénation, au moyen du sodium et de l'alcool absolu, des éthers-sels des acides saturés, donne, comme nous l'avons indiqué dans de précédents mémoires [*Bull.* (3), t. **31**, p. 667, 672 et 748], les alcools primaires correspondants. Il était intéressant de soumettre au même traitement les éthers des acides non saturés, dans le but d'obtenir des alcools primaires non saturés. On ne dispose actuellement pour la préparation de ce genre de composés d'aucune méthode générale vraiment pratique.

Les méthodes magnésiennes ne semblent pas en effet donner de bons résultats avec les éthers halogénés des alcools non saturés. Quant à hydrogéner les aldéhydes correspondantes, outre que cela se fait généralement assez mal, il faut au préalable se procurer les dites aldéhydes, ce qui n'est possible que dans un petit nombre de cas particuliers.

On peut dire, d'une manière générale que l'hydrogénation des éthers des acides non saturés se fait très aisément et donne naissance sans difficultés aux alcools non saturés cherchés, sauf dans un cas, celui où la double liaison se trouve en αβ par rapport au carboxyle. Dans ce cas particulier, nous avons constaté que l'hydrogénation va jusqu'à la double liaison elle-même, on obtient alors un alcool saturé :



Cet échec est regrettable, en ce sens qu'il faut renoncer à préparer par ce procédé si commode les alcools primaires de formule générale :

$$\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>\!C=\underset{\underset{R''}{|}}{C}-CH^2OH \ (1),$$

comme compensation cette hydrogénation fournit le principe d'une méthode très importante de synthèse pour des alcools primaires arborescents et compliqués.

La méthode de Réformatsky permet de condenser les aldéhydes et les acétones avec les éthers des acides α-halogénés; nous avons constaté qu'on obtient des résultats encore meilleurs en remplaçant le zinc par le magnésium et en opérant en solution éthérée. On obtient ainsi, en condensant les aldéhydes R-CHO et les acétones $\begin{matrix} R' \\ R \end{matrix}\!\!>\!CO$ avec les halogéno-acétates d'éthyle et leurs homologues R''-CHX-$CO^2C^2H^5$ les éthers des acides β hydroxylés :

$$\underset{\underset{OH}{|}}{R-CH}-\underset{\underset{R''}{|}}{CH}-CO^2C^2H^5 \quad \text{et} \quad \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>\!\underset{\underset{OH}{|}}{C}-\underset{\underset{R''}{|}}{CH}-CO^2C^2H^5,$$

qui, par déshydratation donnent les éthers αβ non saturés :

$$R-CH=\underset{\underset{R''}{|}}{C}-COOC^2H^5 \quad \text{et} \quad \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>\!C=\underset{\underset{R''}{|}}{C}-CO^2C^2H^5.$$

Par l'application de notre méthode on obtiendra finalement les alcools saturés

$$R-CH^2-\underset{\underset{R''}{|}}{CH}-CH^2OH \quad \text{et} \quad \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>\!CH-\underset{\underset{R''}{|}}{CH}-CH^2OH,$$

en employant comme matières premières une acétone ou une aldéhyde et un éther halogéné.

Réduction des éthers αβ non saturés. — Nous avons soumis à

(1) Il n'existe qu'une seule méthode qui permette d'obtenir un certain nombre d'alcools α-β non saturés. Elle est due à MM. Lieben et Zeisel (*Mon. f. Ch.*, t. 1, p. 818; t. 4, p. 10; t. 7, p. 53; et *Bull.* t. 36, p. 343; t. 40, p. 49; t. 46 p. 669) et consiste à réduire par le fer et l'acide acétique les aldéhydes correspondantes. La purification de l'alcool y est des plus difficiles à cause de l'aldéhyde et de l'alcool saturé qui prennent naissance simultanément.

l'hydrogénation le diméthylacrylate d'éthyle et nous avons obtenu sans difficulté un alcool $C^5H^{12}O$ que nous avons pu identifier avec l'alcool isopropyléthylique $\frac{CH^3}{CH^3}>CH\text{-}CH^2\text{-}CH^2OH$. Nous l'avons pour cela fait réagir avec l'isocyanate de phényle; nous avons obtenu une phényluréthane cristallisée fondant à 52°, moins pure évidemment que celle préparée par M. Locquin à l'aide de l'alcool isoamylique de synthèse [*Bull.* (3), t. **31**, p. 600], mais dont la composition ne fait aucun doute. Trouvé : C, 69.58 et 69.83; H, 7.95 et 8.31 — calculé pour $C^{12}H^{17}NO^2$: C, 69.56; H, 8.21.

La phényluréthane de l'alcool non saturé $C^{12}H^{15}NO^2$ exigerait : C, 70.2; H, 7.3.

3-Méthylnonanol. — La condensation de la méthylhexylcétone avec l'iodacétate d'éthyle en présence de zinc ou de magnésium fournit le *ββ-méthylhexyl-β-oxypropionate d'éthyle*

$$\begin{matrix} C^6H^{13} \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>\!C\text{-}CH^2\text{-}CO^2C^2H^5, \quad \begin{matrix} \\ | \\ OH \end{matrix}$$

liquide incolore et légèrement visqueux, bouillant à 138° sous 17 mm. L'ébullition le décompose déjà un peu, comme le font les déshydratants; son analyse en donne la preuve. Trouvé : C, 67.55; H, 11.25 — calculé pour $C^{12}H^{24}O^3$: C, 66.66; H, 11.11.

Traité à l'ébullition par le chlorure de zinc en solution dans l'acide acétique cristallisable, cet éther se transforme en *ββ-méthylhexylacrylate d'éthyle* ou *β-hexylcrotonate d'éthyle*

$$\begin{matrix} C^6H^{13} \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>\!C{=}CH\text{-}CO^2C^2H^5,$$

liquide incolore, d'odeur faible, bouillant à 119-120° sous 14 mm. $d_0^4 = 0{,}907$. Trouvé : C, 71.91; H, 11.34 — calculé pour $C^{12}H^{22}O^2$ C, 72.72; H, 11.11.

La réduction de l'hexylcrotonate d'éthyle au moyen du sodium et de l'alcool fournit le *3-méthylnonanol* $\frac{C^6H^{13}}{CH^3}>CH\text{-}CH^2\text{-}CH^2OH$

Cet alcool est assez mobile, d'odeur graisseuse; il bout à 111-11[illegible] sous 14 mm.; $d_0^4 = 0{,}856$. Trouvé : C, 75.48; H, 13.62 — calculé pour $C^{10}H^{22}O$: C, 75.96; H, 13.92.

Dihydrorhodinol. — Le même cycle de réactions a été répété en employant comme matière première la méthylheptanone ou isoamylacétone, obtenue dans l'action de l'acide sulfurique étendu

sur l'isoamylacétylacétate d'éthyle. Nous avons obtenu sans difficulté le *β-méthylisohexyl-β-oxypropionate d'éthyle* et le *β-isohexylcrotonate d'éthyle* dont nous avons négligé l'étude particulière. Le dernier corps, soumis à l'hydrogénation par la méthode habituelle, a donné le 2.7-diméthyloctanol-9.

$$\begin{aligned} &CH^3\text{-}CH(CH^3)\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}C(CH^3){=}CH\text{-}CO^2C^2H^5 + H^6 \\ &= C^2H^6O + CH^3\text{-}CH(CH^3)\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH(CH^3)\text{-}CH^2\text{-}CH^2OH . \end{aligned}$$

Le *2.7-diméthyloctanol* est l'alcool saturé correspondant au rhodinol, au citronnellol et au géraniol; on pourrait l'appeler à volonté *dihydrorhodinol, dihydrocitronnellol* ou *tétrahydrogéraniol*. Il constitue un liquide incolore d'odeur assez agréable, mais peu distincte, bouillant à 118° sous 15 mm.; $d_4^0 = 0{,}849$. Trouvé : C, 75.9; H, 13.4 — calculé pour $C^{10}H^{22}O$: C, 75.96, H, 13.92.

Chauffé avec de l'acide pyruvique à 130-140°, il donne de l'eau et l'éther pyruvique correspondant bouillant à 140-145° sous 13 mm. et se combinant avec la semicarbazide pour donner une *semicarbazone* caractéristique, qui se dépose de sa solution dans l'éther de pétrole bouillant, en belles aiguilles blanches fondant à 124° (L. Bouveault, *C. R.*, t. 138, p. 984).

β-Phénylpropanol. — L'acide cinnamique est un acide aromatique, mais par sa chaine latérale, il se rattache à la série grasse; aussi ses éthers, hydrogénés par le sodium et l'alcool absolu sont-ils transformés dans l'alcool primaire saturé correspondant $C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2OH$.

L'opération se fait avec un rendement médiocre, l'éthylate de sodium semblant se combiner avec le cinnamate d'éthyle pour donner un produit solide, qui rend le mélange très pâteux et échappe pour la plupart à la réaction. Il est remarquable que tout ce qui n'est pas transformé en alcool phénylpropylique se retrouve dans la liqueur alcaline à l'état de cinnamate et non pas de dihydrocinnamate ou β-phénylpropionate de sodium.

L'alcool phénylpropylique constitue un liquide incolore un peu visqueux, bouillant à 235°. Trouvé : C, 78.41; H, 8.56 — calculé pour $C^9H^{12}O$: C, 79.41; H, 8.82.

L'échantillon analysé était humide. Cette analyse laisserait soupçonner dans cet alcool la présence de l'alcool cinnamylique

$C^9H^{10}O$; il n'en est rien cependant, car transformé en pyruvate, il a donné naissance à une seule semicarbazone de pyruvate, dont tous les dépôts cristallisés ont fondu indistinctement à 143°.

Préparations d'alcools primaires non saturés. — La double liaison de l'acide oléique est très éloignée du carboxyle, comme l'a démontré l'étude de ses produits d'oxydation. Aussi la réduction de l'oléate d'éthyle a-t-elle donné naissance à l'alcool oléique, liquide incolore, assez épais, bouillant sans décomposition à 210° sous 13 mm.; $d_4^0 = 0{,}862$. Trouvé : C, 81.0 et 80.6; H, 13.5 et 13.4 — calculé pour $C^{18}H^{36}O$: C, 80.59; H, 13.43.

Afin de caractériser plus complètement cet alcool, nous avons préparé sa phényluréthane. Nous avons obtenu un produit graisseux d'où nous avons pu avec peine extraire des cristaux mal définis fondant à 38°. Trouvé : C, 77.9; H, 10.6 — calculé pour $C^{25}H^{41}NO^2$: C, 77.52; H, 10.64. Le manque de netteté des propriétés physiques de cette phényluréthane laisse supposer qu'elle n'est pas homogène; il est donc vraisemblable que l'alcool oléique est mélangé de son stéréoisomère l'alcool élaïdique.

L'acide undécylénique a sa double liaison tout à fait à l'extrémité de sa chaîne, entre les atomes de carbone 10 et 11; contrairement à l'acide oléique, il ne peut pas exister sur deux formes stéréoisomériques, aussi la réduction de son éther éthylique nous a-t-elle fourni un alcool unique.

L'*alcool undécylénique* $CH^2=CH-(CH^2)^8-CH^2OH$ est un liquide incolore et assez mobile, d'odeur peu distincte, bouillant à 132-133° sous 15 mm. $d_0^4 = 0.860$. Trouvé : C, 77.3; H, 13.0 — calculé pour $C^{11}H^{22}O$: C, 77.6; H, 12.9.

Sa *phényluréthane* est constituée par de beaux cristaux, très solubles dans les dissolvants organiques et fondant à 55°. Trouvé : C, 75.16; H, 9.55 — calculé pour $C^{18}H^{27}NO^2$: C, 74.7; H, 9.3.

N° 235. — Hydrogénation des éthers des acides possédant en outre les fonctions éther-oxyde ou acétal; par **MM. L. BOUVEAULT** et **G. BLANC.**

Si les éthers des acides-alcools pouvaient s'hydrogéner comme ceux des acides à fonction simple, on aurait à sa disposition une méthode des plus pratiques pour l'obtention des glycols les plus variés. Malheureusement les tentatives que nous avons faites dans ce sens n'ont pas abouti. M. Locquin a bien voulu, à notre prière, soumettre à la même hydrogénation l'α-aminoisobutylacétate d'é-

thyle et n'a pas été plus heureux. Il n'a pu obtenir que quelques gouttes d'un liquide alcalin sans point d'ébulition déterminé.

Si les éthers des acides-alcools et des acides-amines ne se prêtent pas à la transformation en alcools par hydrogénation au moyen du sodium et de l'alcool, cela doit tenir à ce que l'éthylate se combine avec ces éthers ou les modifie profondément.

Ceci nous a conduits à faire porter nos recherches sur des composés de même espèce, dans lesquels la fonction oxhydrile serait bloquée, de manière à ce qu'ils n'aient aucune action sur l'éthylate de sodium; c'est pourquoi nous avons cherché à hydrogéner par notre méthode les éthers des acides-éthers-oxydes. Les composés de ce genre sont assez délicats à préparer et sont d'une extrême variété. Nous n'avons fait d'expériences que sur un petit nombre d'entre eux, mais appartenant à des types bien tranchés. Nous apportons des faits en nombre trop restreint pour pouvoir les généraliser, sans imprudence, mais ils sont assez nets pour avoir au moins l'intérêt d'une indication.

La position du groupe OR par rapport au groupe carboxyalcoylé semble influer fortement sur le sens de la réaction. En particulier, quand le groupe OR se trouve dans la position α, comme dans l'éthoxy ou l'amyloxyacétate d'éthyle, il est simplement remplacé par un atome d'hydrogène ; on obtient un alcool simple.

$$\begin{matrix} OC^5H^{11} \\ | \\ CH^2\text{-}CO^2C^2H^5 \end{matrix} + H^6 = C^5H^{11}OH + 2C^2H^6O.$$

Le résultat est plus intéressant quand le groupe OR se trouve en position β; l'éther se réduit normalement en donnant un glycol monoalcoylé.

Nous avons préparé le β-éthoxypropionate d'éthyle, en traitant le β-chloropropionate par l'éthylate de sodium. Cet éther complexe, hydrogéné par le sodium et l'alcool subit la transformation suivante :

$$\begin{matrix} OC^2H^5 \\ | \\ CH^2\text{-}CH^2\text{-}CO^2C^2H^5 \end{matrix} + H^4 = C^2H^6O + \begin{matrix} OC^2H^5 \\ | \\ CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2OH \end{matrix}.$$

La monoéthyline du triméthylèneglycol constitue un liquide incolore, assez soluble dans l'eau, bouillant à 160°, $\alpha_0^4 = 0{,}036$. Trouvé : C, 57.3; H, 11.6 — calculé pour $C^5H^{12}O^2$: C, 57.7; H, 11.5.

La semicarbazone de son éther pyruvique est en beaux cristaux fondant à 127-128°.

Nous avons expérimenté également un éther contenant le groupe OC^2H^5 en β et en même temps une double liaison, à savoir le β-éthoxycrotonate d'éthyle $\begin{matrix}CH^3-C=CH-CO^2C^2H^3\\ \quad\quad\quad\

dans lequel les deux fonctions sont encore plus éloignées l'une de l'autre.

Nous avons employé le lévulate de propyle dont nous avions une certaine quantité (éb. 110° sous 13 mm.) à notre disposition et nous l'avons traité à froid par le chlorhydrate d'imidoformiate d'éthyle en présence d'alcool absolu. On abandonne le mélange à lui-même pendant 48 heures, puis on se débarrasse de l'alcool en excès par distillation dans le vide et l'on traite le résidu par l'eau. La couche huileuse est ensuite soigneusement rectifiée dans le vide. On réussit à extraire avec quelque peine du lévulate inaltéré le nouvel éther qui bout seulement quelques degrés plus haut. C'est un liquide incolore bouillant à 115-120° sur 15 mm. Trouvé : C, 63.50; H, 9.86 — calculé par le lévulate de propyle : $C^8H^{14}O^3$; C, 60.8 ; H, 8.8 — calculé pour l'acétal $C^{12}H^{24}O^4$: C, 63.9; H, 9.8.

Ce γγ-diéthoxyvalérate de propyle

$$CH^3\text{-}C(OC^2H^5)^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CO^2C^3H^7.$$

soumis à l'hydrogénation n'a fourni qu'une faible quantté de produit neutre qui bouillait sans point fixe de 140 à 170° et dont la composition, tout en se rapprochant de celle du produit attendu, ne permet de tirer aucune conclusion, Trouvé : C, 59.78; H, 11.06 — calculé pour l'alcool-acétal $C^9H^{20}O^3$: C, 61.3 ; H, 11.3.

Il résulte de ces expériences que la fonction acétal qui résiste parfaitement aux éthylates alcalins quand elle est seule, est assez profondément attaquée quand elle est associée à la fonction éther-sel.

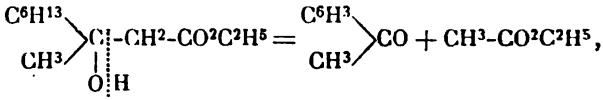
N° 236. — Hydrogénation des éthers des acides-alcools et des acides cétoniques ; par MM. L. BOUVEAULT et G. BLANC.

Acides-alcools. — L'hydrogénation des éthers des acides α-hydroxylés ne nous ayant pas donné de résultats nets, nous avons tenté la même opération sur des éthers d'acides β-hydroxylés. On obtient aisément ces composés en condensant les acétones ou les aldéhydes, en présence de zinc (ou de magnésium), avec les éthers des acides α-halogénés (Reformatsky).

Nous avons traité ainsi un éther qui nous a déjà servi de matière première dans un des mémoires précédents, le *ββ-méthylhexyl-β-oxypropionate d'éthyle*. On obtient une portion acide faible et une portion huileuse neutre assez abondante que la distillation sépare nettement en deux fractions. La première bout à

80° sous 12 mm. et est formée par l'alcool caprylique de Bouis ou octanol-2. Trouvé : C, 73.37; H, 14.26 — calculé pour $C^8H^{18}O$: C, 73.85; H, 33.84. La seconde bout aux environs de 140° sous la même pression et possède la composition de la pinacone correspondant à la méthylhexylcétone. Trouvé : C, 74.65; H, 13.29 — calculé pour $C^{16}H^{34}O^2$: C, 74.4 ; H, 13.2.

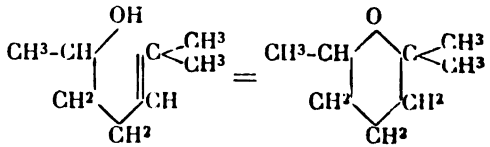
L'alcool et le sodium ont donc produit le dédoublement inverse de la condensation produite par le zinc



chacun des deux morceaux de la molécule étant ensuite réduit pour son compte. C'est pourquoi on trouve l'alcool secondaire et pinacone provenant de la réduction de la méthylhexylcétone.

Nous avons obtenu un résultat tout à fait analogue, en hydrogénant le β-*hydroxydihydrogéraniate d'éthyle* obtenu par condensation de la méthylhepténone naturelle avec l'iodacétate d'éthyle et le zinc (Barbier et Bouveault *C. R.*, t. **122**, p. 393). La portion huileuse se sépare par distillation fractionnée en deux dont la première bout vers 75° sous 10 mm., et la seconde vers 140° sous la même pression.

La première fraction bouillant à 175-177° à la pression ordinaire est constituée par le méthylhepténol, facile à caractériser par sa transformation en *oxyde de triméthylpentanediol*, par ébullition avec l'acide sulfurique étendu.



(O. Wallach. *Ann. Ch.*, t. **275**, p. 171).

La seconde partie était évidemment la pinacone correspondante; nous avons négligé son étude.

L'aldéhyde benzoïque se condense avec l'iodacétate d'éthyle et le magnésium en donnant le β-*phényl*-β-*oxypropionate d'éthyle*

$$C^6H^5\text{-}CH(OH)\text{-}CH^2\text{-}CO^2C^2H^5.$$

Cet éther, soumis à l'hydrogénation, ne fournit pas de portion huileuse neutre. En revanche toute la matière se retrouve dans la

lessive alcaline, sous forme d'acide cinnamique. La réaction a été la suivante :

$$C^6H^5\text{-}CH(OH)\text{-}CH^2\text{-}CO^2C^2H^5 + C^2H^5ONa = 2\,C^2H^6O + C^6H^5\text{-}CH{=}CH\text{-}CO^2Na.$$

Acides cétoniques. — Les éthers des acides pyruvique et lévulique soumis à l'hydrogénation par le sodium et l'alcool ne nous ont donné que des produits très colorés et solubles dans l'eau d'où nous n'avons pu extraire aucun composé défini. Au contraire les éthers des acides β-cétoniques nous ont fourni des résultats intéressants.

Pour obtenir des produits peu solubles dans l'eau et solubles dans l'éther nous avons choisi un éther β-cétonique à molécule un peu compliquée l'α-isobutylacétylacétate d'éthyle. On trouve dans la solution alcaline, une notable quantité d'acide isobutylacétique ; la portion neutre assez peu abondante est formée de l'alcool correspondant, l'*alcool isobutyléthylique* ou *2-méthylpentanol-5* qui se laisse assez facilement séparer de l'alcool ordinaire, auquel il est mélangé, par la distillation à la colonne.

Il fond à 160-165° et a donné à l'analyse les nombres suivants. Trouvé : C, 71.3 ; H, 13.6 — calculé pour $C^6H^{14}O$: C, 70.6 ; H, 13.7, $d_0^t = 0{,}840$.

Il s'est donc passé simultanément les deux réactions suivantes :

$$\begin{array}{l} CH^3\text{-}CO\text{-}CH\text{-}CO^2C^2H^5 \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad C^4H^9 \end{array} + C^2H^6O = CH^3\text{-}CO^2C^2H^5 + \begin{array}{l} CH^2\text{-}CO^2C^2H^5 \\ \quad | \\ C^4H^9 \end{array},$$

$$C^4H^9\text{-}CH^2\text{-}CO^2C^2H^5 + H^4 = C^2H^6O + C^4H^9\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}OH$$

L'α-allylacétylacétate d'éthyle a fourni dans les mêmes conditions mais avec un rendement meilleur l' *alcool allyléthylique* ou *pentène-1-ol-5*, liquide incolore et d'odeur désagréable bouillant à 139-142° à la pression ordinaire, $d_0^4 = 0{,}863$. Trouvé : C, 69.0 ; H, 11.8 — calculé pour $C^5H^{10}O$: C, 69.7 ; H, 11.6.

Ce processus double de dédoublement et d'hydrogénation est encore beaucoup plus net avec les éthers acétylacétiques bi-substitués. En s'adressant au méthylpropylacétylacétate d'éthyle, on obtient avec un rendement qui dépasse 50 0/0 de la théorie l'*alcool méthylpropyléthylique* ou *2-méthylpentanol-1* liquide incolore d'odeur amylique bouillant à 146-148°. Trouvé. C, 70.6 ; H, 13.6 — calculé pour $C^6H^{14}O$: C, 70.6 ; H, 13.7. $d_0^t = 0{,}812$.

Cette méthode à l'éther acétylacétique, employant des matières premières très abordables rendra certainement des services pour la préparation d'alcools primaires compliqués à formule arborescente.

N° 237. — Sur une réaction des sucres à fonction aldéhyde; par M. A. BERG.

Quelques réactions ont été proposées pour distinguer les aldoses des cétoses.

Villiers et Fayolle, après avoir montré que les acétones pures ne recolorent pas la fuschine décolorée par l'acide sulfureux, se sont servis de ce réactif pour distinguer les aldoses des cétoses, les premières seules recolorant le réactif préparé sans excès d'acide sulfureux : il faut employer de 1 à 2 gr. de sucre. Les bioses et les trioses ne donnent pas de coloration malgré la présence probable d'une fonction aldéhyde intacte dans ceux qui réduisent directement la liqueur de Fehling.

La réaction de Sélivanow, consistant dans la coloration rouge obtenue à chaud par l'acide chlorhydrique additionné d'une petite quantité de résorcine, caractérise les cétoses et les polyoses qui peuvent fournir ces derniers par hydratation.

Enfin la méthyl et la benzylphénylhydrazine dissymétriques donnent, d'après Neuberg, une hydrazone incolore avec les aldoses et une osazone colorée avec les cétoses.

La réaction que je vais indiquer permet de déceler dans les sucres, simples ou complexes, la présence de la fonction aldéhyde non modifiée. Elle repose sur les faits suivants :

1° On sait que le brome, en présence d'eau, oxyde les aldoses, transforme la fonction aldéhyde en fonction acide, d'où la formation d'acides-alcools tels que : acides gluconique, galactonique, maltobionique, etc.

2° Les acides-alcools donnent tous, comme je l'ai montré [1] une coloration jaune intense avec les solutions de perchlorure de fer très étendues et légèrement acides.

3° Les cétoses, lorsque l'action du brome est ménagée, ne subissent pas de transformation en acides-alcools.

Voici le mode opératoire que j'ai adopté :

2 à 3 centigr. du sucre à examiner, solide ou en solution concentrée, sont additionnés de 10 cc. d'eau de brome saturée à la température ordinaire et fraîchement préparée avec du brome pur. Le tout, placé dans un tube à essai, est chauffé au bain-marie pendant 10 minutes à la température de 60 à 70°. On porte ensuite rapidement à l'ébullition le contenu du tube pour chasser le brome

(1) *Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. **11**, p. 882.

restant. La liqueur parfaitement incolore obtenue est additionnée de 10 cc. du réactif obtenu en ajoutant à 100 cc. d'eau distillée 4 gouttes de perchlorure de fer à 45° B et 2 gouttes d'acide chlorhydrique à 22° B.

Si le sucre ne contient pas de fonction aldéhyde libre, il n'y a pas de coloration sensible. Si au contraire, la fonction aldéhyde intacte est présente, on obtient une belle coloration jaune.

Le fructose, le sorbose, ne donnent rien tandis que l'arabinose, le xylose, le glucose, le galactose donnent nettement la réaction.

Parmi les sucres complexes, bioses ou trioses, les uns ne réduisant pas la liqueur de Fehling, ne doivent pas contenir de fonction aldéhyde libre : ils ne donnent point de réaction. Tels sont le saccharose, le raffinose, le tréhalose, etc.

Les autres ont au contraire des propriétés réductrices ; aussi donnent-ils nettement la coloration, ce qui montre la présence de la fonction aldéhyde inaltérée.

Les sucres employés pour cette réaction doivent être très purs, surtout lorsqu'il s'agit des cétoses. La faible coloration que donnent le fructose et le sorbose est probablement due à la présence de très faibles quantités d'aldoses, très difficiles à en séparer.

On possède ainsi un caractère permettant de reconnaître facilement la pureté des cétoses.

Avec les polyoses, il faut avoir soin d'employer de l'eau de brome exempte d'acides minéraux, acide bromhydrique principalement, afin de se mettre à l'abri de leur inversion pendant l'opération. C'est pour cela que l'eau de brome doit être récente et préparée avec du brome pur.

Le saccharose du commerce, employé tel quel, donne toujours une coloration jaune plus ou moins marquée, à cause de la présence d'un peu de glucose. On peut l'en priver en le faisant recristalliser plusieurs fois dans l'alcool bouillant : on constate en même temps que la réaction n'a plus lieu.

L'avantage de cette réaction réside dans son application facile et le peu de matière qu'elle nécessite.

N° 238. — Benzopinacone et β-benzopinacoline ; par M. Amand VALEUR.

J'ai étudié antérieurement (1) l'action du bromure de phényl-

(1) *Comptes rendus*, 1903, t. 136, p. 694; et *Bull. Soc. chim.*, 1902, t. 29, p. 683.

magnésium sur les éthers d'acides bibasiques et, en particulier, sur l'oxalate de méthyle et le succinate d'éthyle.

MM. Dilthey et E. Last ont publié récemment (1) une note sur le même sujet. Par l'action du bromure de phénylmagnésium C^6H^5MgBr sur l'oxalate d'éthyle, ils ont obtenu un corps fusible à 181-182°, dont ils ne donnent point l'analyse et qui posséderait, d'après eux, toutes les propriétés de la β-benzopinacoline.

Au contraire, en faisant agir l'oxalate de méthyle sur le bromure de phénylmagnésium, j'avais obtenu, non pas une benzopinacoline, mais la benzopinacone $\begin{matrix}(C^6H^5)^2C-C(C^6H^5)^2\\ |\quad\quad |\\ OH\quad OH\end{matrix}$.

Il était peu vraisemblable que la substitution de l'oxalate d'éthyle à l'oxalate de méthyle pût modifier à ce point la réaction. J'ai donc répété l'opération avec l'oxalate d'éthyle, en me plaçant dans des conditions voisines de celles indiquées par MM. W. Dilthey et E. Last.

On place $6^{gr},5$ de magnésium en ruban dans 50 cc. d'éther anhydre, on y ajoute peu à peu 35 gr. de bromobenzène, et l'on chauffe au B.-M. jusqu'à dissolution complète du métal. On laisse ensuite refroidir, puis on ajoute 7 gr. d'oxalate d'éthyle dilués dans 4 volumes d'éther anhydre et l'on abandonne le mélange à lui-même pendant 16 heures à la température du laboratoire (25°). Alors on verse peu à peu le produit dans un litre d'eau additionnée de 8 cc. d'acide sulfurique. On agite en refroidissant jusqu'à ce que la réaction soit terminée. Le liquide est alors neutralisé par le bicarbonate de soude, puis chauffé dans un ballon, au B.-M., de manière à provoquer la distillation de l'éther. Après refroidissement, on sépare la matière solide qui s'est déposée au fond du ballon. Cette substance d'un blanc jaunâtre, possède une odeur de benzène et de diphényle, on la fait cristalliser dans l'acide acétique bouillant, puis dans le benzène bouillant. Le rendement est presque théorique.

Le composé ainsi obtenu présente la composition de la benzopinacone ; en effet, l'analyse fournit les résultats suivants : C, 85.41 et 85.46 ; H, 5.88 et 6.14 — Calculé pour $C^{26}H^{22}O^2$; C, 85.24 ; H, 6.01. La benzopinacoline $C^{26}H^{20}O$ demanderait : C, 89.65 ; H, 5.74.

Le point de fusion de cette substance présente les particularités suivantes : si l'on chauffe le corps en tube capillaire et sans pré-

(1) W. Dilthey et E. Last, *D. ch. G.*, 1904, t. 37, p. 2529.

cautions spéciales, on observe la fusion à 181°. Si l'on porte préalablement le bain à 180° avant d'y plonger le tube renfermant la substance, la fusion se produit à 186-187°. Enfin, il est possible de fondre le corps sans dépasser 170°; il suffit de maintenir cette température pendant 5 à 6 minutes. La benzopinacone, se décomposant par fusion en benzhydrol et benzophénone, ne reprend plus l'état solide par refroidissement. Cependant, si la fusion s'est produite à 170°, le liquide se solidifie partiellement par refroidissement, pour fondre de nouveau entre 150 et 157°. Ces circonstances expliquent le désaccord des auteurs au sujet du point de fusion de la benzopinacone : Zagumeny (1) indique 168°; Ciamician et Silber (2) 185-187° et Acree (3) 187°. D'autre part, j'ai trouvé au bloc de Maquenne 211-212° (fusion instantanée).

Le composé, fusible à 181-182°, obtenu par MM. Dilthey et E. Last et considéré par eux comme identique à la β-benzopinacoline, possède donc la composition et les propriétés de la benzopinacone. Je l'ai d'ailleurs transformé en β-benzopicanoline par l'action de l'acide chlorhydrique sur sa solution acétique bouillante suivant les indications de Zagumeny. J'ai obtenu un composé qui, après recristallisation dans l'alcool bouillant fondait à 181° en un liquide se solidifiant par refroidissement pour fondre de nouveau à 181°. Les résultats de l'analyse s'accordent avec la formule $C^{26}H^{20}O$.

La β-benzopinacoline cristallise dans l'acétone bouillante en fines aiguilles ne retenant pas d'acétone de cristallisation : au contraire, la benzopinacone retient dans les mêmes conditions 2 molécules d'acétone qu'elle perd par simple exposition d'air, et plus aisément à 100°.

En ce qui concerne le tétraphénylbutanidiol

$$(C^6H^5)^2C(OH)\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}C(OH)(C^6H^5)^2,$$

MM. W. Dilthey et E. Last indiquent que ce composé peut être purifié par cristallisation dans l'acide acétique; or, j'ai montré antérieurement, que l'acide acétique bouillant déshydrate le tétraphénylbutanediol et le transforme en un oxyde fusible à 182°. Là est sans doute la raison du point de fusion moins élevé (202° au lieu de 208°) attribué par ces chimistes au tétraphénylbutanediol.

(1) Zagumeny, *Journ. rus. ph.-ch.*, t. 12, p. 426.
(2) Ciamician et Silber, *D. ch. G.*, t. 33, p. 2912.
(3) Acree, *D. ch. G.*, 1904, t. 36, p. 2761.

N° 239. — Sur la formation de l'anilide protocachétique ; par M. Hugo SCHIFF.

Dans une note sur ce composé publiée dernièrement par M. Paul Thibault (1), celui-ci se réfère à ma publication de 1882 relative à l'action de l'oxychlorure de phosphore sur quelques oxyacides aromatiques (2), que M. Thibault sans doute n'a pas lue dans l'original. Dans cette publication j'ai résumé les résultats de recherches alors commencées et que les travaux de construction de mon laboratoire avaient interrompues. Sur plusieurs de ces résultats, j'ai fait des communications plus détaillées, par ex. :

G. Pellizzari. Acide métaoxybenzoïque et $POCl^3$ (*Orosi*, 1882, t. 5 p. 289).

G. Puliti. Acide paraoxybenzoïque et $POCl^3$ (*Orosi*, 1882, t. 5, p. 361).

H. Schiff et E. Pons. Amide de l'acide gallique (*D. ch. G.*, 1885, t. 18, p. 487).

H. Schiff. Anhydrides crésotiques (*Ann. Chem.*, 1887, t. 245, p. 4[illegible]).

H. Schiff. Anilide gallique [*Ann. Chem.*, 1892, t. 272, p. 231; *Bull. Soc. chim.* (3), t. 11, p. 770].

Quant à l'acide protocatéchique, ces courtes notes seules ont été publiées. Si M. Thibault a lu le texte même de mon mémoire, je crois pouvoir dire qu'il n'en a pas saisi toute la portée et, en partie, n'a pas même vu ce qu'il contient.

Si on fait bouillir avec de l'acide arsénique une solution d'acide protocatéchique (*loc. cit.*, p. 2589, en bas) et qu'on y ajoute de l'éther après refroidissement, on observe la formation de trois couches. Le résidu de la couche médiane, *purifié ultérieurement de la même manière*, conduit à l'acide diprotocatéchique :

$$C^{14}H^{10}O^7 = 2\,C^7H^6O^4 - H^2O.$$

M. Thibault ne s'est pas occupé de cette purification ; il fait simplement évaporer la couche médiane et il fait bouillir le résidu avec de l'aniline. Certainement personne ne sera étonné, s'il obtient un mélange de plusieurs composés, renfermant encore une certaine quantité d'acide arsénique.

Si on dissout l'acide diprotocatéchique brut plusieurs fois dans l'eau et si on l'extrait chaque fois par l'éther, on obtient à la fin la substance encore colorée et presque pure ; mais le rendement

(1) *Bull. Soc. chim.* (3), t. 31, p. 920.
(2) *D. ch. G.*, t. 15, p. 2588.

n'est que médiocre. C'est pour cette raison que je n'en ai pas préparé de dérivés et que je ne l'ai pas soumise à l'action des bases. Par conséquent, l'auteur se trouve dans l'erreur lorsqu'il croit que j'ai proposé ou recommandé cette méthode pour la préparation de l'anilide. A vrai dire, je n'en ai pas même parlé. De même il se trompe en disant que j'ai calqué cette méthode sur un procédé analogue employé pour l'obtention de l'anilide gallique. Bien mieux, à la fin de la note mentionnée (p. 2592), il aurait pu trouver l'observation, que la gallanilide pure ne peut pas être obtenue par l'action directe de l'aniline sur l'acide tannique. Je l'ai obtenue à l'état pur, seulement plus tard, en me servant du polysulfite d'aniline.

On voit donc que M. Thibault a découvert dans mon mémoire de 1882 plusieurs faits, qui ne s'y trouvent pas. D'autre part, il est bien singulier qu'il ne mentionne pas le procédé par lequel j'ai obtenu facilement la protocatéchanilide pure, procédé qui aurait dû avoir un certain intérêt pour lui, puisqu'il présente la plus grande analogie avec le procédé qu'il vient de proposer, à savoir l'action de $POCl^3$ sur la solution d'acide protocatéchique dans un excès d'aniline.

En faisant agir le $POCl^3$ sur l'acide protocatéchique, j'ai obtenu (*loc. cit.*, p. 2590 en haut) l'acide anhydride tétraprotocatéchique :

$$C^{20}H^{18}O^{13} = 4C^7H^6O^4 - 3H^2O.$$

Cet acide, analogue aux autres dérivés des oxyacides aromatiques, préparés au moyen du $POCl^3$ (p. 2591, au milieu), est attaqué facilement à chaud par l'ammoniaque ou par l'aniline avec formation de l'amide ou de l'anilide correspondants.

Ce procédé est à peu près celui que propose M. Thibault, avec la différence que dans mon procédé le mécanisme de la réaction est clair et transparent, ce qui n'est pas le cas lorsqu'on se sert de celui proposé récemment. La formation de l'acide tétraprotocatéchique et son dédoublement par l'aniline sont des réactions bien nettes ; elles donnent un bon rendement de produits primaires peu colorés et faciles à purifier. D'autre part, l'action de $POCl^3$ sur la solution de l'acide protocatéchique dans un grand excès d'aniline et ensuite le chauffage à 120° jusqu'à élimination complète de l'acide chlorhydrique formé, conduira à une quantité de produits secondaires, tels que les différentes phosphanilides, par exemple.

Sans doute, dans cette réaction il ne s'agit pas d'une simple

élimination d'eau du protocatéchate d'aniline, en tant qu'on peut admettre la persistance de ce sel dans la solution mixte. Peut-être le sel pur sera attaqué par $POCl^3$ avec perte d'une molécule d'eau, mais dans les conditions d'expérience de M. Thibault, la réaction doit être plus compliquée. Il se pourrait bien que le procédé proposé récemment ne soit qu'une modification un peu compliquée de celui qui m'a servi il y a vingt-deux années.

(Florence, Istituto di Studi superiori.

N° 240. — Dérivés substitués du phényldiazodiphénylamine, par MM. Léo VIGNON et SIMONET.

Nous avons préparé le *phényldiazoaminobenzène* par l'action du chlorure de diazobenzène sur la diphénylamine (*Bull. Soc. chim.* 1904, t. **31**, p. 762).

En faisant réagir les dérivés diazoïques de certaines anilines substituées sur la diphénylamine, nous avons obtenu une série de dérivés substitués du phényldiazodiphénylamine qui n'avaient pas encore été préparés.

Les amines ont été diazotées à l'état de chlorhydrate, puis copulées avec la diphénylamine en solution alcoolique en présence de carbonate de sodium vers 4-5°. Le diazominé se forme, on le précipite au bout d'un quart d'heure par l'eau et la glace en excès. Il est ensuite extrait par agitation avec l'éther. La solution éthérée, desséchée par contact avec CO^3K^2 solide, évaporée, laisse comme résidu le diazoaminé.

1° *Nitrophényldiazodiphénylamine* $NO^2.C^6H^4.N=N-N(C^6H^5)^2$

Nous avons préparé les 3 modifications *o. m. p.* en partant des anilines correspondantes.

a) *Orthonitrophényldiazodiphénylamine.* — Réactifs employés :

		Théorie.
Orthonitraniline	10gr	10gr
Nitrite de sodium 85 0/0	6	5,8
HCl 22° B.	15cc	12cc,8
Alcool 93°	200	»

La diazotation est faite de 0 à 4°, elle dure 1/4 d'heure, le diazoïque obtenu est jaune, soluble dans l'alcool.

Cette solution refroidie à 0°, est mélangée à une solution refroidie vers 4° de :

		Théorie.
Diphénylamine	12gr	12gr
Carbonate de sodium	9	7,5
Alcool 93°	150cc	»

on agite fortement. Le diazoaminé prend naissance sous forme d'un corps rouge brun pâteux, la température étant de 3 à 4°.

Au bout d'un quart d'heure, le mélange est additionné d'eau et de glace, et épuisé à l'éther.

La solution éthérée est abandonnée au contact de CO^3K^2 solide, préalablement porté au rouge. Au bout de 10 heures, la solution éthérée est évaporée doucement au bain-marie. Le résidu est constitué par le diazoaminé.

Analyse.

	Trouvé.	Calculé.
Azote total	16.86	17.61
Azote diazoïque	9.08	8.80

Propriétés. — Liquide rouge sang, ne se congèle pas à — 10°, mais devient plus épais. Soluble dans l'alcool, l'éther, le benzène, insoluble dans l'eau. Assez stable. Se transforme très lentement en azoaminé, la transformation est plus rapide en chauffant avec de l'alcool; ne peut être distillé, se décompose avant de bouillir, sous une pression réduite à 20 mm.

b) *Métanitrophényldiazodiphénylamine.* — Se prépare comme le dérivé *o*, néanmoins, la diazotation de la métanitraniline est plus difficile que celle de l'*o*. On doit employer une quantité plus grande d'HCl et une proportion correspondante de CO^3Na^2 pour la copulation. Le *m*-nitrodiazobenzène chl. est une poudre cristalline jaune paille insoluble, ou peu soluble dans l'alcool.

Après l'évaporation de l'éther, on obtient un mélange de deux corps, l'un solide et l'autre liquide. Cette particularité provient de ce fait que le diazoaminé qui est liquide se transforme très rapidement en azoaminé solide et fusible vers 190°. Le rendement en diazoaminé est par suite inférieur à celui du dérivé *o*.

Analyse.

	Trouvé.	Calculé.
Azote total	17.47	17.61
Azote diazoïque	8.55	8.80

Propriétés. — Liquide rouge, pâteux à — 10°, beaucoup moins

stable que l'*o*. Se transforme rapidement en azoaminé. Sol. dans alcool, éther, benzène, insoluble dans l'eau.

c) *Paranitrophényldiazodiphénylamine.* — Même préparation que ci-dessus. Le chlorure de *p*-nitrodiazobenzène se forme facilement, il est soluble dans l'alcool.

Le diazoaminé s'obtient par évaporation de la solution éthérée sous forme de poudre cristalline rouge brique, qui a été purifiée par deux cristallisations dans l'alcool.

Analyse.

	Trouvé.	Calculé.
Carbone	67 30	67.90
Hydrogène	5.05	4.40
Azote total	17.30	17.61
Azote diazoïque	9.44	8.80

Propriétés. — Corps cristallisé, rouge brique, fus. à 63°. S'obtient presque en quantité théorique. Soluble dans éther, benzène, dans l'alcool chaud, moins soluble dans l'alcool froid. Très stable, ne se transforme en azoaminé que par chauffage prolongé avec l'alcool ou le mélange aniline et chlorhydrate d'aniline.

2° *Dérivés chlorés de* $C^6H^5.N{=}N\text{-}N(C^6H^5)^2$.

Nous avons employé pour les dérivés monochlorés *o*. *m*. *p*. :

		Théorie.
Chloraniline	3gr	3gr
Nitrite de soude 85 0/0	2	1,9
HCl 22° B.	6cc	6cc
Alcool 93°	100	»
Diphénylamine	4gr	3gr,9
Carbonate de potassium	4	3,2
Alcool 93°	100cc	»

a) *o-Nitrophényldiazodiphénylamine.* — La diazotation de l'*o*-nitraniline est très régulière et donne un diazoïque soluble dans l'acool.

La solution éthérée fournit par évaporation un liquide épais rouge brun constitué par le diazoaminé.

Analyse.

	Trouvé.	Calculé.
Azote diazoïque	8.58	9.15
Chlore	10.40	11.54

Propriétés. — Liquide rouge brun, s'épaississant sans se soli-

differ à — 10°; se transforme peu à peu à l'air, plus rapidement par chauffage avec l'alcool ou l'aniline en azoaminé. Soluble dans l'alcool, l'éther, le benzène, insoluble dans l'eau ; facilement décomposable par l'acide sulfurique concentré à froid, et à partir de 30° par l'acide sulfurique étendu.

b) *m-Chlorophényldiazodiphénylamine.* — Même préparation avec cette particularité, que le *m*-chlorodiazobenzène se forme moins facilement que l'*o*.

Analyse.

	Trouvé.	Calculé.
Azote diazoïque.....	8.40	9.15
Chlore.....	11.65	11.54

Propriétés. — Liquide rouge sang, ne change pas d'aspect à — 10° ; mêmes caractères de solubilité, de stabilité, que le dérivé *o*.

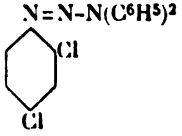
c) *p-Chlorophényldiazodiphénylamine.* — Aucune particularité à signaler pour la préparation.

Analyse.

	Trouvé.	Calculé.
Azote diazoïque.....	8.24	9.15
Chlore.....	12.30	11.54

Propriétés. — Corps rouge brun, pâteux à la température ordinaire, se solidifie à 0° en une poudre cristalline fusible vers 20°. Mêmes propriétés que les isomères *o* et *m*.

d) *Dichlorophényldiazodiphénylamine,* obtenu à partir de l'aniline dichlorée 1.2.4 par la méthode générale décrite.



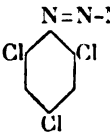
La dichloroaniline 1.2.4 est facilement soluble dans l'alcool et donne un diazoïque qui se précipite sous forme de corps amorphe gris verdâtre.

Analyse.

	Trouvé.	Calculé.
Azote diazoïque.....	6.94	8.10
Chlore.....	19.35	20.70

Propriétés. — Corps solide, jaune orange, fusible à 35-40°.

e) *Trichlorophényldiazodiphénylamine.* — Préparé suivant la méthode indiquée à partir de l'aniline trichlorée 1.2.4.6.



Analyse.

	Trouvé.	Calculé.
Azote diazoïque.....	6.30	7.43
Chlore.....	28.48	28.28

Propriétés. — Corps solide, brun, fusible à 38-39°.

3° *Bromophényldiazodiphénylamine.*

Les dérivés monobromés s'obtiennent facilement par la méthode décrite.

Dérivé o. monobromé.

Analyse.

	Trouvé.	Calculé
Azote diazoïque.....	6.90	7.95
Brôme.....	23.89	22.72

Propriétés. — Corps liquide, rouge, ne se solidifie pas à — 10°, possède une odeur aromatique, assez stable, perd peu à peu à l'air son azote diazoïque sans se transposer en azoaminé. Soluble dans l'alcool, l'éther, le benzène; insoluble dans l'eau. Se décompose par l'acide sulfurique concentré à froid et vers 40° par l'acide sulfurique étendu en donnant de l'*o*-bromophénol et de la diphénylamine.

Dérivé m. monobromé.

Analyse.

	Trouvé.	Calculé.
Azote diazoïque.....	7.12	7.95
Brôme.....	22.58	22.72

Propriétés. — Liquide rouge, encore fluide à — 10°. Se décompose lentement à l'air comme le dérivé *o.*

Dérivé p. monobromé.

Analyse.

	Trouvé.	Calculé.
Azote diazoïque.....	6.53	7.95
Brome.....	22.90	22.70

Propriétés. — Corps liquide, rouge non solidifiable à —10°. Moins stable que les dérivés *o* et *m*.

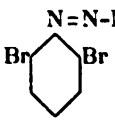
Les 3 dérivés placés dans une cloche à vide, au-dessus de l'acide sulfurique perdent leur azote azoïque avec des vitesses différentes.

Après 3 jours à la température ordinaire :

o a perdu	.....	0,3	d'azote diazoïque.
m —	.....	25,0	—
p —	.....	30,0	—

Dibromophényldiazodiphénylamine. — Correspondant à l'aniline dibromée 1.2.6. Cette amine très soluble dans l'alcool se diazote assez facilement. Le diazoïque se précipite au fur et à mesure de sa formation en flocons jaune pâle.

L'évaporation de l'éther donne pour 3 gr. de dibromaniline 4gr,4 d'un liquide rouge épais se solidifiant rapidement à l'air.

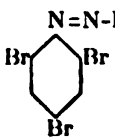


Analyse.

	Trouvé.	Calculé.
Azote diazoïque	6.05	6.49
Brôme	36.91	37.12

Propriétés. — Corps solide rouge, fus. à 80°. Soluble dans l'alcool, l'éther, le benzène, plus stable à l'air que les dérivés monobromés.

Tribromophényldiazodiphénylamine. — Obtenu à partir de l'aniline tribromée 1.2.4.6. Cette base étant peu soluble dans l'alcool froid, est chauffée avec de l'alcool. La solution refroidie à 0° contenant de la tribromaniline finement cristallisée, en suspension, est ensuite diazotée. La formation du diazoïque est normale.



L'extraction par l'éther, donne après évaporation, pour 4 gr. d'aniline dibromée, 5 gr. de liquide jaune orange se solidifiant rapidement en une masse cristalline.

Analyse.

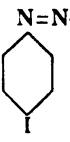
	Trouvé.	Calculé.
Azote diazoïque.....	5.22	5.49

Propriétés. — Corps cristallin jaune brun, fusible à 48°.

4° *Dérivés iodés.*

Nous avons préparé un dérivé mono et un dérivé diiodé.

p-Iodophenyldiazodiphénylamine.



Le chlorure de la diazoïque de la *p.* iodoaniline, soluble en rouge dans l'alcool réagit dans les conditions indiquées précédemment sur la diphénylamine.

On obtient finalement le diazoaminé par extraction à l'éther et évaporation de la liqueur éthérée.

Analyse.

	Trouvé.	Calculé.
Azote diazoïque.....	6.55	7.01
Iode.....	31.42	31.82

Propriétés. — Liquide rouge foncé. Soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, insoluble dans l'eau : perd son azote diazoïque en 3 ou 4 jours dans le vide à la température ordinaire.

Diiodophényldiazodiphénylamine. — Préparé en partant de l'aniline 1.2.4.

Analyse.

	Trouvé.	Calculé.
Azote diazoïque.....	4.77	5.33
Iode.....	46.92	48.38

Propriétés. — Corps pâteux brun, fus. vers 70°, plus stable que le dérivé monoiodé.

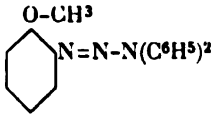
5° *Méthoxyphényldiazodiphénylamine.*

Ces dérivés ont été préparés par l'action des chlorydrates des diazo-anisidines *o* et *p* sur la diphénylamine.

Nous avons pris dans les 2 cas :

		Théorie.
Anisidine	3gr	3gr
Nitrite de sodium 85 0/0	2	1,9
HCl 22° B.	7cc,5	4,3
Alcool 93°	100	»
Diphénylamine	4gr,12	4gr,12
CO^3K^2	6	4,50
Alcool	100cc	100cc

o-Méthoxyphényldiazodiphénylamine.

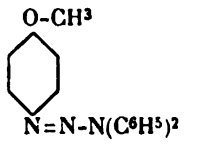


Analyse.

	Trouvé.	Calculé.
Azote total	13.30	13.86
Azote diazoïque	8.67	9.24

Propriétés. — Corps brun rouge, bien cristallisé fusible à 30-32°; perd rapidement à l'air son azote diazoïque; soluble dans l'alcool, l'éther, le benzène, insoluble dans l'eau.

p-Méthoxyphényldiazodiphénylamine.



Analyse.

	Trouvé.	Calculé.
Azote total	12.90	13.86
Azote diazoïque	7.28	9.24

Propriétés. — Corps liquide, rouge brun, non solidifiable à — 10°.

En résumé, des dérivés de substitution du phényldiazoaminobenzène peuvent s'obtenir facilement, par copulation des diazoanilines substituées avec la diphénylamine dans les conditions que nous avons indiquées. Tous ces corps ont les propriétés générales des dérivés diazoaminés. Ils sont en général peu stables. Leurs stabilités sont inégales, et semblent augmenter avec le nombre des substitutions.

N° 241. — Action des acides amidés sur l'amylase; par M. Jean EFFRONT.

Dans une publication antérieure (1), nous avons démontré que l'asparagine influençait très favorablement l'action de l'amylase sur l'amidon.

Cette action est due à un des groupes amidogènes contenus dans la molécule d'asparagine et il était intéressant de rechercher si l'effet produit était dû au groupe aminé ou à la fonction amide.

Afin d'élucider cette question, nous avons fait agir l'asparagine, l'acide aspartique et la succinamide sur le même empoi d'amidon et en présence de la même quantité de diastase.

Ces expériences ont été faites dans les conditions suivantes :

100cc d'une solution d'amidon à 1 0/0 furent additionnés de 2cc,5 d'une infusion de malt à 1 0/0 et de quantités de la substance à étudier, variant de 1 à 5 centigr.

La saccharification fut conduite 1 heure à 60° puis nous avons déterminé la quantité de maltose formé.

Saccharification 1 heure à 60°.	Quantité de substance, en milligr.	Maltose formé, en milligr.
Témoin	»	38
Asparagine ($NH^2CO.CH.NH^2.CH^2CO^2H$)	10	230
	50	370
Acide aspartique ($CO^2H.CH.NH^2CH^2CO^2H$)	10	180
	50	336
Succinamide $CH^2.CH^2(CO.NH^2)^2$	5	31
	10	11

La quantité de sucre formé dans les essais en présence d'asparagine et d'acide aspartique est sensiblement la même et elle est de 9 à 10 fois plus considérable que celle formée dans l'essai témoin.

La succinamide, au contraire, retarde l'action diastasique et on est en droit de conclure que c'est le groupe amidogène des acides amidés qui active l'action diastasique.

Ces expériences ont été répétées avec un grand nombre de corps des groupes amides et amines et les résultats suivants furent observés :

(1) EFFRONT, Sur les conditions chimiques de l'action des diastases (*C. R.*, 1892, p. 1324).

La méthylamine, la triméthylamine ainsi que leurs sels provoquent une action retardatrice sur la diastase. Le même effet fut observé pour la propylamine, l'amylamine ainsi que pour le sulfate d'hydrazine et le chlorhydrate d'hydroxylamine. L'acétamide, la propionamide, la butyramide et la benzamide agissent toutes comme la succinamide.

L'acide amidé, comme on pourra s'en rendre compte par le tableau ci-dessous, agit au contraire très favorablement sur l'action de la diastase.

	Maltose formé, en milligr.
Témoin	37
Glycocolle ($CH^2NH^2.CO^2H$)	328
Sarcosine [$(CH^3)N.H.CH^2CO^2H$]	106
Alanine [$CH^3CH(NH^2)CO^2H$]	145
Leucine $\begin{bmatrix} CH^2\text{-}CH\text{-}(NH^2)CO^2H \\ \quad\quad\quad\

faible, la saccharification par le malt, il était intéressant d'étudier parallèlement l'action d'acides avec celle d'acides amidés correspondants.

Les résultats suivants ont été trouvés dans un essai parallèle avec l'acide acétique et le glycocolle :

100cc d'empoi d'amidon à 1 0/0 furent additionnés de 2cc,5 d'infusion de malt à 1 0/0 et de différentes quantités d'acide acétique (solution à 0,25 0/0). Nous avons de la sorte déterminé la dose maximum d'acide favorable à l'action de l'amylase.

Dans une série d'essais parallèles, nous avons ajouté, outre l'acide acétique, encore 50 milligr. de glycocolle à chaque essai.

La durée de la saccharification fut de 1 heure à la température de 60°.

Série I. — *Acide acétique seul.*

Quantité ajoutée en cc.	Maltose formé, en milligr.
0	43
0,5	93
1	145
1,5	172
2	170
2,5	140
3	98

Série II. — *Acide acétique et glycocolle.*

Quantité d'acide en cc.	Glycocolle, en milligr.	Maltose formé, en milligr.
0	0	43
0	50	344
0,5	50	485
1	50	332
1,5	50	298
2	50	208
3	50	180

Dans la série I, la quantité de maltose formé va d'abord en augmentant avec la quantité d'acide ; en présence de 1cc,5 d'acide acétique, on obtient 172 milligr. de maltose. Cette quantité de sucre devra être considérée comme le maximum parce que, si on augmente encore la dose d'acide, celui-ci se montre nuisible envers le diastase.

Dans la série II, la quantité de maltose formé en présence de glycocolle sans addition d'acide acétique est de 344 millig. La quantité de sucre formé dépasse donc considérablement le maxi-

mum observé dans la série I. Il en résulte donc que le glycocolle agit d'une manière différente de celle de l'acide acétique et cette différence devient encore plus considérable si on compare l'action simultanée de l'acide acétique et du glycocolle avec la série I.

En présence de 1^{cc},5 d'acide acétique, on obtient sans glycocolle 172 milligr. de maltose tandis qu'avec l'acide acétique et le glycocolle on obtient 298 milligr., soit encore une augmentation de sucre tandis que la moindre augmentation d'acide acétique produit une diminution sensible de maltose.

Des résultats semblables furent observés dans des essais faits avec l'alanine et l'acide propionique.

De ces essais, il résulte que les acides amidés ont une action spéciale sur l'analyse et que cette action ne peut être confondue avec celle de l'acide organique non amidé.

Il est aussi à remarquer qu'au cours de la germination des grains, leur teneur en acides amidés augmente très sensiblement.

Ce fait permet l'hypothèse que les acides amidés jouent un rôle au point de vue du dévoloppement du germe, surtout dans les premiers moments de sa croissance, alors que le grain est encore pauvre en amylase, en favorisant l'attaque de l'amidon.

N° 242. — Étude sur les états successifs de la matière végétale; par MM. Eug. CHARABOT et Alex. HÉBERT.

En étudiant la distribution des composés odorants chez le mandarinier et chez l'oranger à fruits amers, MM. Charabot et Laloue (1) ont observé que les différences de composition entre l'essence extraite des tiges et celle extraite des feuilles sont de même nature que les différences entre l'essence qui, par distillation, se sépare de l'eau et celle qui demeure en solution dans ce liquide. En d'autres termes, l'essence contenue dans la tige est moins soluble que celle contenue dans la feuille, surtout lorsqu'il s'agit d'organes vieux. Cette conclusion jointe à celles qui résultent de l'étude de l'évolution des composés odorants, a permis d'envisager le problème de la circulation de ces composés chez la plante.

Ces conditions de solubilité relative dans lesquelles se présentent, au sein d'organes différents, les produits odorants, sont-elles particulières à ces produits, ou bien régissent-elles la distribution de la matière végétale en général? Telle est la question

(1) CHARABOT et LALOUE, *Bull. Soc. chim.*, t. 31, p. 195 et 884.

que nous allons aborder, à l'aide de la méthode expérimentale dont voici la description :

On sèche la substance végétale à 105° jusqu'à poids invariable et on la réduit en poudre fine. Ensuite on épuise complètement au moyen de l'eau dans un digesteur Soxhlet 10 gr. de matière sèche. L'opération est terminée lorsque, en prélevant sur un verre de montre quelques gouttes de liquide provenant du digesteur et évaporant, on n'obtient pas de résidu sensible.

			POUR 100 DE MATIÈRE SÈCHE TOTALE.					
			Matière soluble			Matière insoluble		
			organique.	minérale.	totale.	organique.	minérale.	totale
BASILIC.	*19 août.* Floraison complète.	Racines.....	8.3	3.6	11.9	70.2	14.3	84.5
		Tiges.....	11.6	0.8	12.4	83.0	1.0	84 »
		Feuilles.....	22.0	10.8	32.8	52.7	9.2	61 9
		Inflorescences	19.8	6.4	26.2	64.2	4.9	69.1
	10 sept. Maturité des graines.	Racines.....	4.5	2.5	7.0	82.9	6 5	89 »
		Tiges.....	7.8	4.2	11.8	84.2	1.2	85 »
		Feuilles.....	21.2	11.2	32.4	54.0	9.2	63.2
		Inflorescences	9.0	4.1	13.1	77.2	6.3	83 5
MANDARINIER.	Rameaux jeunes.	Tiges.....	24.6	5.4	30.0	62.0	2.0	64.0
		Feuilles.....	28.0	5.8	33.8	55.1	2.4	57.5
	Rameaux vieux.	Tiges.....	12.6	1.6	14.2	73.7	5.8	79.5
		Feuilles.....	26.2	5.2	31.4	54.6	6.6	61.2
ORANGER (citrus bigaradia).	Rameaux jeunes.	Tiges.....	21.8	2.2	24.0	67.4	4.6	72.0
		Feuilles.....	28.0	5.0	33.0	57.5	6.0	63 5
	Rameaux vieux.	Tiges.....	12.0	1.6	13.6	78.2	6.2	84 4
		Feuilles.....	30.0	8.2	38.2	52.0	9.2	61.2
	Boutons floraux.....		49.6	6.8	56.4	39.2	2.8	42 »
	Fleurs épanouies.	Entières.....	45.3	4.3	49.6	42.3	4.9	47.2
		Pétales.....	44.8	4.4	49.2	41.4	3.6	45.1
		Autres organes floraux.	45.6	4.2	49.8	42.8	5.8	48 6

Le liquide aqueux est évaporé; le résidu est séché à 105° et

pesé. Il représente la matière soluble. On le calcine ensuite et l'on obtient le poids des cendres de la matière soluble. Par différence on a le poids de matière organique.

La matière insoluble est séchée à 105° et pesée. On en détermine les cendres et l'on calcule par différence le poids de matière organique.

Tous les nombres obtenus sont rapportés finalement à 100 parties de matière sèche totale.

Nous avons expérimenté sur le basilic, sur le mandarinier et sur l'oranger à fruits amers. Les résultats que nous avons obtenus se trouvent réunis dans le tableau ci-dessus.

En examinant des organes suffisamment développés on constate donc que c'est la feuille qui renferme la plus forte proportion de matières solubles, tant organiques que minérales. Au contraire, la proportion de ces matières est minima dans la racine. D'une manière générale, pendant le développement d'un organe, la proportion des substances solubles s'abaisse, toutefois elle ne paraît pas varier sensiblement dans la feuille où sa prédominance va par conséquent en s'affirmant de plus en plus.

D'ailleurs en consultant les chiffres d'analyses obtenus par MM. Berthelot et André (1) au cours de leurs instructives recherches sur la marche générale de la végétation, on serait conduit à des conclusions analogues, en ce qui concerne plus spécialement les hydrates de carbone.

Mettons en évidence la valeur du rapport entre la matière soluble et la matière totale de même nature :

TABLEAU

(1) BERTHELOT, *Chimie végétale et agricole*, t. 2.

			RAPPORT entre la matière organique soluble et la matière organique totale.	RAPPORT entre la matière minérale soluble et la matière minérale totale.	RAPPORT entre la matière sèche soluble et la matière sèche totale.
BASILIC.	*19 août.* Floraison complète.	Racines	11/100	20/100	12/100
		Tiges	12/100	44/100	13/100
		Feuilles	29/100	54/100	35/100
		Inflorescences	24/100	57/100	27/100
	10 sept. Maturité des graines.	Racines	5/100	28/100	7/100
		Tiges	8/100	78/100	12/100
		Feuilles	28/100	55/100	34/100
		Inflorescences	10/100	39/100	15/100
MANDARINIER.	Rameaux jeunes.	Tiges	28/100	71/100	32/100
		Feuilles	34/100	73/100	37/100
	Rameaux vieux.	Tiges	15/100	22/100	15/100
		Feuilles	32/100	44/100	34/100
ORANGER (citrus bigaradia).	Rameaux jeunes.	Tiges	24/100	32/100	25/100
		Feuilles	33/100	45/100	34/100
	Rameaux vieux.	Tiges	13/100	21/100	14/100
		Feuilles	37/100	47/100	38/100
	Boutons floraux		56/100	71/100	57/100
	Fleurs épanouies.	Entières	52/100	47/100	51/100
		Pétales	52/100	55/100	52/100
		Autres organes floraux	52/100	42/100	54/100

L'examen de ce tableau montre que la différence de solubilité entre la matière de la feuille et celle de la tige est de même sens et varie de la même façon que la différence de solubilité observée par MM. Charabot et Laloue entre l'essence extraite de la feuille et celle retirée de la tige. Voici, d'ailleurs, les principales conclusions que l'on peut tirer des résultats de nos déterminations. La

racine et la tige sont formées de la matière la moins soluble. La solubilité, aussi bien de la substance organique que de la matière totale, ne subit pas chez la feuille, à partir d'un certain degré de développement de celle-ci, de variation bien sensible. Par contre, celle de la tige et celle de l'inflorescence diminue pendant la végétation.

Dans la feuille, c'est sans doute le phénomène de l'assimilation qui maintient l'équilibre en ce qui concerne la matière organique : au fur et à mesure qu'une substance se métamorphose en devenant insoluble, ou bien quitte la feuille pour se rendre dans un autre organe, cette même substance réapparaît par suite d'un travail chlorophyllien continu. Dans la tige la diminution de la solubilité de la matière organique est due vraisemblablement et à la formation de composés moins solubles (transformation des hydrates de carbone en ligneux) et au départ de composés solubles à destination d'organes en formation et notamment de l'inflorescence où s'accomplit un travail particulièrement important.

Il convient d'ajouter à l'observation relative à la solubilité de la matière, moindre dans la tige que dans la feuille, le fait que la proportion d'eau dans le premier organe subit une diminution plus grande que dans le second entre les stades considérés. Donc, indépendamment de toute considération de métamorphose chimique modifiant la solubilité des corps et leur grandeur moléculaire, la pression osmotique tendrait à augmenter dans la tige et à provoquer ainsi l'exode des matières demeurées solubles vers l'inflorescence riche en eau. Là, en effet, la proportion des matières solubles est notable au premier stade considéré, sans doute parce qu'elles affluent après une longue évolution durant laquelle elles se sont suffisamment compliquées pour posséder des poids moléculaires élevés. Puis les effets de la dégradation chimique se manifestent par une réduction des poids moléculaires et, dès lors, par une quantité moindre de matière organique dissoute comparativement à la matière insoluble qui forme le squelette des tissus : l'équilibre osmotique, dans ce dernier cas, nécessitera en effet la présence d'un plus faible poids de substance dissoute, le poids moléculaire de celle-ci devenant moins élevé. Cette manière de voir concorde avec les accroissements subis par les poids des divers organes.

Telles sont les hypothèses que l'on peut être conduit à formuler en présence des faits établis dans ce mémoire. Nous aurons, d'ailleurs, l'occasion de revenir sur ces faits pour les préciser.

EXTRAITS DES MÉMOIRES FRANÇAIS

Formation de l'hydrogène silicié par synthèse directe à partir des éléments; **E. VIGOUROUX** (*C. R.*, t. **138**, p. **1168**; 9.5. 1904). — A propos d'une note récente de M. Dufour l'auteur rappelle qu'il a signalé dès 1901 la formation d'hydrogène silicié dans l'action de l'hydrogène sur le silicium à la temp. du four à réverbère chauffé au coke de cornue. R. MARQUIS.

Volatilisation apparente du silicium dans l'hydrogène; **A. DUFOUR** (*C. R.*. t. **138**, p. 1169; 9.5.1904). — Dans un tube de Geissler rempli de SiH^4 et fonctionnant un temps suffisant (1/2 h. à 1 h.), on constate que le silicium, déposé au début sur les parois et les électrodes se rassemble dans l'espace obscur de Faraday. Si on change le sens de la décharge, l'espace obscur se déplace et le dépôt de silicium s'y localise à nouveau peu à peu. Ce fait s'explique par la formation d'hydrogène silicié dans les parties chaudes du tube et sa décomposition dans l'espace obscur. La volatilisation du silicium est donc seulement apparente. R. MARQUIS.

Sur la formation dans la nature des minerais de vanadium; **A. DITTE** (*C. R.*, t. **138**, p. 1303; 30.5.1904). — Dans ce mémoire, l'auteur indique le processus probable de la formation des minerais de vanadium. Il montre que l'acide vanadique peut se trouver dissous dans l'eau et se transformer au contact de sels ammoniacaux en vanadate d'ammoniaque. Celui-ci réagissant sur le sulfate de plomb (anglésite) donne naissance aux vanadates de plomb. Le vanadate hydraté amorphe, abandonné longtemps au contact de l'eau, se déshydrate lentement et cristallise. R. MARQUIS.

Sur les alliages plomb-aluminium; **H. PÉCHEUX** (*C. R.*, t. **138**, p. 1042; 25.4.1904).— Par fusion des deux métaux, l'auteur a pu obtenir des alliages Pb-Al à 93, 95 et 93 0/0 d'Al. Leurs densités sont respectivement 2.745, 2.674, 2.600. — Ces alliages ont une couleur voisine de celle de l'aluminium; ils s'aplatissent au marteau, se coupent bien au burin, se plient aisément. Ils se liquatent facilement en s'enrichissant en plomb. Ils sont inoxydables,

sont attaqués par HCl, SO^4H^2 et NO^3H ainsi que par KOH, mais ne sont pas attaqués par l'eau distillée, même à 100°.

R. MARQUIS.

Sur les alliages zinc-aluminium; **Hector PÉCHEUX** (*C. R.*, t. **138**, p. 1103; 2.5.1904). — Par combinaison directe des deux métaux, l'auteur a obtenu les alliages définis suivants: Zn^3Al, Zn^2Al, ZnAl, $ZnAl^2$, $ZnAl^3$, $ZnAl^4$, $ZnAl^6$, $ZnAl^{10}$, $ZnAl^{12}$. Ces alliages se coulent sans liquation, leurs densités sont respectivement: 5,704, 5,488, 4,639, 3,685, 3,638, 3,400, 3,140, 3,084, 3,040; ils sont tous cassants.

Ils sont attaqués à froid par HCl et $SO^4H^2.NO^3H$ conc. n'attaque à froid que Zn^3Al, Zn^2Al et ZnAl en dégageant N^2O, il les attaque tous à chaud en dégageant NO. La potasse les attaque tous plus ou moins; l'eau distillée ne les attaque pas même à 100°.

R. MARQUIS.

Sur une propriété des alliages étain-aluminium; **Hector PÉCHEUX** (*C. R.*, t. **130**, p. 1170; 9.5.1904). — En plongeant dans l'eau distillée froide (13°) une baguette d'un des alliages Sn^5Al, Sn^3Al, Sn^2Al, $SnAl^3$ dont on a limé la surface, on constate un dégagement de gaz qui s'arrête au bout de 2 ou 3 minutes. Ces gaz sont H et O dans la proportion H^2 et O. L'auteur conclut que les alliages en question sont formés, *sauf à la surface trempée*, par la juxtaposition des molécules des 2 métaux. Au contact de l'eau, l'alliage fonctionne comme une série de couples thermoélectriques car Sn et Al, en raison de la différence de leurs chaleurs spécifiques, ne prennent pas *immédiatement* la même température.

R. MARQUIS.

Sur les alliages de l'aluminium avec le bismuth et le magnésium; **H. PÉCHEUX** (*C. R.*, t. **138**, p. 1501; 13.6.1904).

Sur un phosphite ferrique basique: **E. BERGER** (*C. R.*, t. **138**, p. 1500; 13.6.1904). — Le sesquioxyde de fer récemment précipité se dissout dans un excès d'acide phosphoreux. Cette solution est précipitée en blanc par l'eau en excès. Ce précipité lavé à l'eau froide jusqu'à neutralité des eaux de lavage, laisse une poudre blanche qui est un *phosphite ferrique basique*

$$(PO^3H)^6Fe^4.Fe(OH)^3.5H^2O.$$ R. MARQUIS.

Sur quelques sels cuivreux; A. JOANNIS (*C. R.*, t. **138**, p. 1498; 13.6.1904). — L'auteur a obtenu des sels cuivreux en traitant par le sous-oxyde rouge de cuivre un sel ammoniacal dissous dans l'ammoniac liquide. On a la réaction suivante : (A désignant un radical acide)

$$2(A.NH^4) + Cu^2O = A^2Cu^2 + 2NH^3 + H^2O.$$

On lave à l'ammoniaque liquide de façon à enlever l'eau formée.

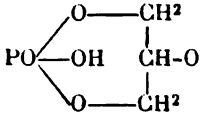
L'auteur décrit en détail la préparation du *formiate cuivreux*. Le sel obtenu, dont la formule est $(HCOO)^2Cu^2,4NH^3,\frac{1}{2}H^2O$ est un corps bleu pâle devenant bleu intense au contact de l'air humide, brun noir au contact de l'air sec, les acides étendus en séparent Cu^2O. Le *benzoate cuivreux* $(C^6H^5COO)^2Cu^2,5NH^3$ est un corps cristallisé blanc bleuâtre, très altérable à l'air. R. MARQUIS.

Action du magnésium et des combinaisons organo-magnésiennes sur le bromophénétol; V. GRIGNARD (*C. R.*, t. **138**, p. 1048; 25.4.1904). — Voir *Bull.*, t. **31**, p. 419.

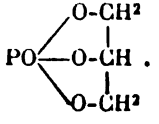
Sur les éthers phosphoriques de la glycérine; P. CARRÉ (*C. R.*, t. **138**, p. 47; 4.1.1904). — Dans une note récente (*C. R.*, 21.12.1903) l'auteur a montré que l'éthérification de l'ac. phosphorique par la glycérine donne naissance à 3 éthers.

Le di et le triéther sont saponifiés par l'eau froide en donnant de l'acide glycérophosphorique. La destruction du triéther est assez rapide (2 ou 3 jours) celle du diéther est plus lente (2 mois).

En décomposant le glycérophosphate de plomb par H^2S, l'auteur a obtenu une solution d'acide glycérophosphorique pur. Cette solution, concentrée dans le vide sec, à froid, peut être amenée à la composition $PO^4H^3C^3H^9O^3 + H^2O$, si l'on veut pousser la concentration plus loin, on constate qu'il se forme du diéther. Pour ce diéther, qui n'a pu être isolé, l'auteur démontre la constitution suivante :



Le triéther est une masse spongieuse, dure, insoluble dans l'eau et les dissolvants usuels; sa constitution est la suivante :



R. MARQUIS.

Sur un nouveau mode de préparation des dérivés alcoylés et alcoylidéniques des cétones cycliques. Application à la préparation des alcoylmenthones; **A. HALLER** (*C. R.*, t. **138**, p. **1139**; 9.5.1904). — Pour éviter la formation d'alcools sodés, corrélative de l'action du sodium sur les cétones cycliques, l'auteur prépare les dérivés sodés de celles-ci au moyen de l'amidure de sodium :

$$R\begin{cases}CH^2\\ |\\ CO\end{cases} + NaNH^2 = R\begin{cases}CH\text{-}Na\\ |\\ CO\end{cases} + NH^3.$$

Ce dérivé sodé, traité par un iodure alcoolique ou par une aldéhyde donne le produit cherché, mélangé d'un excès de cétone.

Les alcoylmenthones, obtenues de cette façon sont des liquides huileux dont voici les principales constantes :

	Points d'ébullition.	Déviation pour $l = 100^{mm}$.
Méthylmenthone.....	96-97° sous 13mm	+20°18′
Éthylmenthone.....	101-102 sous 13	+38°
Propylmenthone.....	128-132 sous 19	+39°20′
Isobutylmenthone.....	124-128 sous 10	+45°
Isoamylmenthone.....	138-143 sous 10	+31°48′
Allylmenthone.....	134-137 sous 20	+25°42′

La menthone ayant servi de point de départ donnait $\alpha_D = -26°18'$ pour 100 mm. Le pouvoir rotatoire de l'allylmenthone est inférieur à celui de la propylmenthone, alors qu'il eut dû être supérieur à cause de la double liaison. Les pouvoirs rotatoires de tous les dérivés alcoylés sont d'ailleurs de signe contraire à celui de la menthone origine.

Ces anomalies s'expliquent aussi bien par l'action des alcalis sur la menthone, qui provoque une variation du pouvoir rotatoire, que par la formation possible de plusieurs stéréoisomères.

R. MARQUIS.

Influence qu'exerce sur le pouvoir rotatoire de certaines molécules, leur combinaison avec les radicaux non saturés. Éthers allyliques du bornéol, du menthol, du β-méthylcyclohexanol et du linalol; **A. HALLER** et **F. MARCH** (*C. R.*, t. **138**, p. **1665**; 27.6.1904). — Les auteurs se sont proposé de rechercher dans quelle mesure augmentait la rotation spécifique de quelques alcools actifs du fait de leur combinaison, sous la forme d'ether oxyde $R.O.CH^2\text{-}CH\text{=}CH^2$, avec 1 molécule non saturée comme l'alcool allylique.

Les propriétés des composés obtenus sont rassemblées dans le tableau suivant :

Éthers oxydes.	Pouvoirs rotatoires $(\alpha)_D$. de l'alcool employé.	Pouvoirs rotatoires $(\alpha)_D$. de l'éther oxyde.	$D^{0}/4$.	Pouvoirs réfringents moléculaires. Observés.	Pouvoirs réfringents moléculaires. Calculés.
Allylbornylique.....	—35°40′	—59°06′	0,9376	59.15	59,02
Allylmenthylique....	—49,40	—98,30	0,8830	61,05	61,12
Allyméthylcyclohexanolique.....	+ 1,30	—14,20	0,8837	47,58	47,31
Allyllinalylique.....	— 6,20	+ 2,02	0,8722	61,45	62,43

On voit que, sauf l'éther allyllinalique, tous ces éthers ont un pouvoir rotatoire plus élevé que celui des alcools actifs mis en expérience. La comparaison avec les pouvoirs rotatoires des éthers propyliques correspondants n'a pu être faite, ces derniers éthers n'ayant pu, jusqu'à présent, être obtenus. R. MARQUIS.

Les sels polyacides des rosanilines; Jules SCHMIDLIN (*C. R.*, t. **138**, p. 1508; 13.6.1904). — L'auteur a obtenu les sels suivants : *Trichlorhydrate de rosaniline*, cristaux noirs ; *trichlorhydrate de pararosaniline*, cristaux noirs ; *trichlorhydrate de pararosaniline hexaméthylée*, poudre noire violacée. Ces sels se dissolvent dans l'eau et l'alcool avec la même couleur que les sels monacides, la sol. dans l'alcool absolu dépose les cristaux inaltérés du trichlorhydrate.

La fuchsine, saturée d'HCl sec à la temp. ordinaire, peut encore en absorber à basse température, à —70° la couleur du produit devient jaune paille et a une constitution intermédiaire entre un hexa et un heptachlorhydrate. Dans l'air liquide, l'absorption de HCl continue, le produit devient complètement blanc.

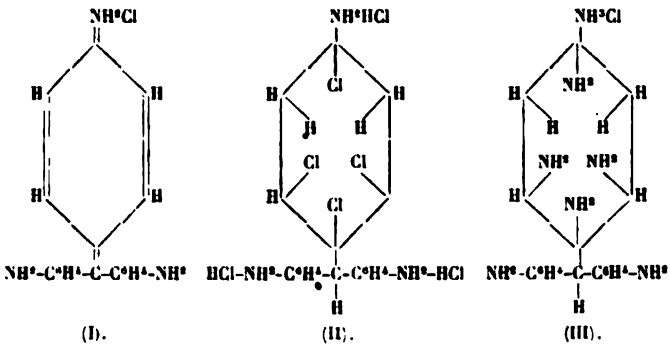
R. MARQUIS.

Composés additionnels chlorhydriques des sels des rosanilines; leur dissociation, thermochimie et constitution; Jules SCHMIDLIN (*C. R.*, t. **138**, p. 1615; 20.6.1904).

Composés additionnels ammoniacaux de rosanilines; Jules SCHMIDLIN (*C. R.*, t. **138**, p. 1709; 27.6.1904). — Le monochlorhydrate de pararosaniline fixe, d'après MM. Prud'homme et Rabaut, 2 mol. NH^3 à la pression et temp. ordinaires. A —15° cette fixation atteint 3,9 mol. NH^3 et le sel devient blanc. De même le monochlorhydrate d'hexaméthylpararosaniline fixe, à —23°,

4 mol. NH^3 en devenant blanc. Par l'action du vide, toute l'ammoniaque est enlevée et l'on obtient le corps primitif. La même fixation se produit sur les dissolutions des sels des rosanilines dans la pyridine sèche.

L'addition d'ammoniaque est analogue à la fixation d'HCl signalée récemment par l'auteur. Il explique ces faits en attribuant au chlorhydrate de rosaniline la formule quinonique (I), le composé d'addition chlorhydrique aurait la formule (II) et le composé ammoniacal la formule (III)



R. MARQUIS.

Sur l'acide cacodylique et les corps amphotères; P.-Th. MULLER et **Ed. BAUER** (*C. R.*, t. **138**, p. 1099; 2.5.1904). — Les conclusions de cette note sont que les divers procédés physico-chimiques concordent pour attribuer à l'acide cacodylique et à son sel de soude la même constitution; il en suit qu'un corps amphotère n'est pas nécessairement un pseudo-acide.

R. MARQUIS.

Thermochimie et acidimétrie de l'acide monométhylarsinique; A. ASTRUC et **E. BAUD** (*C. R.*, t. **139**, p. 212; 18.7.1904). — 1 mol. d'ac. monométhylarsinique a été dissoute dans 6 litres d'eau et additionnée de soude : la première mol. dégage + 15^{cal},43; la seconde mol. dégage + 11^{cal},93. — *Chaleurs de dissolution :* ac. anhydre — 2^{cal},86, sel monosodique anhydre + 8^{cal},60, sel disodique anhydre + 19^{cal},69. — *Chaleurs de formation :* $AsO^3H^2CH^3$ sol. + Na sol. + H gaz + AsO^3HNaCH^3 sol. + 46^{cal},37; AsO^3HNaCH^3 sol. + Na sol. + H gaz + $AsO^3Na^2CH^3$ sol. + 43^{cal},04. — *Chaleur d'hydratation :* $AsO^3Na^2CH^3$ sol. + $6H^2O$ liq. = $AsO^3Na^2CH^3$,$6H^2O$ sol. + 21^{cal},36.

L'ac. monométhylarsinique est monobasique vis-à-vis de l'hélianthine, rosolique et du tournesol, il est bibasique au bleu Poirrier.

R. MARQUIS.

Un nouvel indicateur. Son emploi pour la recherche de l'acide borique en général, et dans les substances alimentaires en particulier; **Lucien ROBIN** (*C. R.*, t. **138**, p. 1016, 25.4.1904). — Cette indicateur consiste en une décoction de fleurs de mimosa; il est jaune paille et vire par les alcalis au jaune d'or intense, qui disparaît par un acide. Cet indicateur se comporte absolument comme la phtaléïne. Pour l'employer à la recherche de l'acide borique, on imprègne de la solution à examiner, concentrée et acidifiée par HCl, une bande de papier teint au mimosa, puis on dessèche cette bande. Dans le cas de la présence d'acide borique, elle présente une teinte jaune qui vire au rouge brique par CO^3Na^2 à 10 0/0. R. MARQUIS.

Dosage de la formaldéhyde atmosphérique; **H. HENRIET** (*D. ch. G.*, t. **138**, p. 1272; 24.5.1904). — L'air, filtré sur du coton de verre, traverse un tube en U de 3 cm. de diamètre rempli de fragments de coton de verre mélangés à de l'oxyde de mercure, ce tube étant placé dans une étuve maintenue à 250°. Le gaz passe ensuite dans des barboteurs à potasse qui absorbent à la fois l'acide carbonique libre de l'air et celui qui provient de l'oxydation de la formaldéhyde.

En comparant les résultats obtenus ainsi à ceux que fournit un autre appareil identique mais dépourvu de tube à HgO, on trouve dans le premier cas un excédent de CO^2 qui correspond exactement à la quantité d'aldéhyde formique contenue dans l'air.

Des essais comparatifs ont montré la parfaite exactitude de cette méthode. R. MARQUIS.

Méthode de dosage des matières protéiques végétales; **L. BEULAYGUE** (*C. R.*, t. **138**, p. 701; 14.3.1904).

Sur un appareil destiné à régulariser le fonctionnement des trompes à vide; **J. MEUNIER** (*C. R.*, t. **138**, p. 693; 14.3.1904). — Le fonctionnement de cet appareil, dont la figure est donnée, est analogue à celui de la soupape de Bunsen. R. MARQUIS.

Application du gaz acétylène au chauffage des étuves à germination au moyen d'un régulateur automatique de température; **H. JOFFRIN** (*C. R.*, t. **138**, p. 817; 28.3.1904).

Le monosulfure de sodium comme réactif indicateur, dans le dosage du glucose par la liqueur de Fehling; **L. BEULAYGUE** *C. R.*, t. **138**, p. 51).

Sur l'isolement de la zymase dans les tissus animaux et végétaux; **MAZÉ** (*Ann. Instit. Past.*, n° 6, t. **18**, p. 378; 25 juin 1904). — *Sur le rôle des microbes dans les fermentations alcooliques que M. Stocklasa attribue à la zymase isolée des tissus végétaux et animaux*; *Mazé et Perrier* (*Ann. Instit. Past.*, n° 6, t. **18**, p. 382; 25 juin 1904). Les auteurs ont opéré avec des végétaux ou des organes frais d'animaux qu'ils ont soumis à la presse dans les conditions indiquées par Stoklasa, les liquides obtenus additionnés de glucose entrent en fermentation au bout de quelques heures, mais cette fermentation ne doit être attribuée qu'au développement de micro-organismes qu'il ont isolés, producteurs d'alcool et de gaz.

C. HEUPEL.

Nouvelles recherches sur l'aucubine; **E. BOURQUELOT** et **H. HÉRISSEY** (*C. R.*, t. **138**, p. 1114; 2.5.1904). (Voir *Bulletin*, t. **28**, p. 1248). — L'analyse de l'aucubine et sa cryoscopie conduisent à la formule $C^{13}H^{19}O^8 + H^2O$. Ce corps est soluble dans l'eau à raison de 36.5 p. pour 100 p. H^2O à 20-22°, dans l'alcool à 95° : 1 p, 1 pour 100 p. alcool et dans l'alcool méthylique : 13.8 p. pour 100 p. de solvant.

L'aucubine est stable, ne s'effleurit pas à l'air, son H^2O part à 115-120° et le produit se colore un peu. Les acides dilués la dédoublent en dextrose et en un corps $C^7H^9O^3$ que les auteurs nomment *aucubigénine*. L'aucubine ne paraît pas toxique.

Le ferment des feuilles d'*aucuba japonica* est l'émulsine.

R. MARQUIS.

Recherche de l'urobiline dans les urines; **L. GRIMBERT** (*C. R. Soc. de biol.*, 16 avril 1904, p. 599). — On prépare : 1° le réactif de Denigès : on verse avec précaution et en agitant 20 cc. d'ac. sulfurique pur dans 100 cc. d'eau distillée; on ajoute 5 gr. d'oxyde jaune de mercure, on fait dissoudre, on filtre. — 2° Le réactif de Roman et Delluc : on fait dissoudre 10 centigr. d'acétate de zinc dans 100 cc. d'alcool à 95° et on ajoute quelques gouttes d'acide acétique pour avoir une solution limpide.

A 30 cc. d'urine on ajoute 20 cc. du réactif de Denigès, on laisse au repos 5 minutes, on filtre. On agite le liquide filtré avec 5 cc. de chloroforme. On sépare le chloroforme au moyen d'un enton-

noir à robinet; on le filtre sur un petit filtre de papier bien sec et on le reçoit dans un tube à essai. On verse alors goutte à goutte la solution alcoolique d'acétate de zinc, tant qu'il se produit un trouble. Au moment où le liquide s'éclaircit, apparaît la fluorescence verte caractéristique de l'urobiline. ARTHUS.

Recherche de l'indoxyle dans le sang; C. HERVIEUX (*C. R. Soc. de biol.*, 16 avril 1904, p. 622). — Pour rechercher l'indoxyle dans le sang, M. Hervieux procède de la façon suivante.

Le sang recueilli dans des vases est laissé au repos pendant 24 heures. Le sérum (on doit opérer sur 1 litre au moins) est décanté et additionné de son vol. d'eau; on porte au bain-marie, puis on ajoute de l'acétate basique de plomb pour précipiter l'albumine. Après 1/4 d'heure, on jette sur une toile métallique. Le liquide obtenu est additionné d'une nouvelle quantité d'acétate basique jusqu'à cessation de précipité; on filtre et on enlève l'excès de plomb par une solution concentrée de sulfate de soude. Après filtration, on alcalinise légèrement la liqueur par CO^3Na^2, puis on concentre au bain-marie jusqu'à 20 cc. La liqueur d'abord incolore se fonce de plus en plus. On l'additionne de son volume d'isatine chlorhydrique (isatine 0gr,05, ac. chlorhydrique 1 litre), puis on porte au bain-marie bouillant pendant quelques minutes. Après refroidissement, on agite avec quelques centimètres cubes de chloroforme et on décante. Le chloroforme a pris une teinte légèrement jaunâtre, mais lorsqu'on le lave à plusieurs reprises par la potasse à 2/1000, sa teinte devient rose, et on arrive à la rendre très nette et assez riche en évaporant la majeure partie du dissolvant.

Évaporée dans une petite capsule de platine, puis portée sur la flamme, la substance se volatilise en donnant des vapeurs violettes dues à de l'indirubine qui se sublime. ARTHUS.

Recherches de l'indol et du scatol dans le sang; C. HERVIEUX (*C. R. Soc. de biol.*, 16 avril 1904, p. 623). — Le sang recueilli après la saignée est abandonné au repos pendant 24 heures. Un volume connu de sérum est additionné d'un volume égal d'eau distillée et on agite à plusieurs reprises avec du benzène. Il se produit une émulsion consistante; on laisse reposer puis on décante. L'émulsion est jetée sur un filtre imbibé d'eau la partie aqueuse passe; l'émulsion benzénique reste sur le filtre. On la disloque facilement avec un agitateur, puis on jette sur un filtre imbibé de benzène.

Dans cette liqueur qui peut ne contenir que de très petites quantités d'indol et de scatol, on peut néanmoins les mettre en évidence, en utilisant l'extrême sensibilité de la réaction que fournit la paradiméthylaminobenzaldéhyde en milieu acide en présence des corps du groupe indol : il y a formation de produits de condensation fortement colorés. Avec les solutions aqueuses d'indol, il se produit une coloration rouge cramoisi, avec celles de scatol une coloration bleue; avec un mélange des deux corps, on observe des tons plus ou moins violacés. Avec les solutions benzéniques diluées de scatol, on observe d'abord une coloration rouge violacée ne virant au bleu que quelques heures après.

Ceci rappelé, 10 cc. de la solution benzénique obtenue sont placés dans un tube à essais; on ajoute 2 cc. d'une solution alcoolique de paradiméthylaminobenzaldéhyde (1 gr. dans 25 cc. d'alcool à 90°) et on agite. Au moyen d'une pipette très effilée, on prélève quelques centimètres cubes d'ac. chlorhydrique et on introduit cette pipette jusqu'au fond du tube, puis on laisse l'acide s'écouler de lui-même. En vertu des différences des densités, l'ac. chlorhydrique déplace la solution alcoolique et il se produit, au niveau de la séparation des deux liquides un liséré rouge cramoisi augmentant avec le temps.

Pour réaliser l'expérience avec toute la rigueur nécessaire, il faut éliminer complètement l'albumine, sinon il se formerait un anneau bleu vif, dû au noyau scatoligène renfermé normalement dans la molécule albuminoïde et plus particulièrement dans la sérine.

Les quantités d'indol et de scatol contenues dans le sang étant extrêmement faibles, tout dosage serait illusoire; on ne peut que comparer les intensités des colorations fournies par la réaction ci-dessus décrite. ARTHUS.

Localisation de l'iode dans les glandules parathyroïdes externes; **Jean CHENU** et **Albert MOREL** (*C. R. soc. de biol.*, **28** avril 1904, p. 680). — Les parathyroïdes externes de chiens, lapins et poulets sont desséchées, puis traitées, pour le dosage de l'iode, selon la méthode de Baumann : 1° destruction de la matière organique dans une capsule de nickel après addition d'une quantité de potasse connue et d'une quantité également connue d'azotate de potasse pur; 2° mise en liberté de l'iode par l'acide sulfurique dilué et l'azotite de soude, et dissolution de l'iode dans le sulfure de carbone pur; 3° dosage de l'iode par colorimétrie dans 1/2 cc. de sulfure de carbone.

En procédant ainsi, MM. Chenu et Morel trouvent que les parathyroïdes externes contiennent environ 0,05 0/00 d'iode, quantité moindre que celle existant dans les corps thyroïdes des mêmes animaux, en général. ARTHUS.

Étude de la réaction provoquée par les ferments oxydants indirects (anaéroxydases) ; **Em. BOURQUELOT** et **L. MARCHADIER** (*C. R. S. de biol.*, 1904, p. 859). — Les ferments oxydants peuvent se ranger en 2 groupes : les oxydases proprement dites ou aéroxydases qui donnent à l'oxygène de l'air la propriété de se fixer sur les composés oxydables ; les oxydases indirectes ou anaéroxydases qui ne peuvent agir qu'indirectement, en décomposant certains peroxydes, dont une partie de l'oxygène qui se dégage se porte sur les composés oxydables.

MM. Bourquelot et Marchadier se sont proposé de connaître la réaction provoquée par l'une des anaéroxydases, celle du gruau sur la vanilline. On sait que sous l'influence d'une aéroxydase la vanilline donne de la déhydrovanilline.

Ces auteurs mélangent : 1° 25 cc. d'une solution aqueuse de vanilline à 1 0/0 ; 2° 10 cc. d'eau oxygénée à 12 vol., neutralisée par le carbonate de calcium ; 3° 100 cc. d'une macération de gruau à 10 0/0, et mettent le tout à l'étuve à 30°. Ils obtiennent ainsi, en partant de 25 centigr. de vanilline, 0^{gr},175 d'un corps cristallisé qui est de la déhydrovanilline. Il présente en effet un point de fusion, 302°, identique à celui de ce corps, et fournit des dérivés méthylés identiques à ceux qui proviennent de la déhydrovanilline.

Donc, la réaction provoquée par une anaéroxydase et l'eau oxygénée sur la vanilline est la même que celle qui est provoquée en présence de l'air par l'oxydase proprement dite. ARTHUS.

Extrait sec du suc pancréatique ; **J. LESAGE** (*C. R. Soc. biol.*, 1904, p. 940). — Le suc pancréatique de chien, obtenu par fistule temporaire, à la suite d'injections intra-veineuses de sécrétine, étant évaporé dans le vide à 35-40°, a fourni une quantité d'extrait sec comprise entre 2 et 9,33 0/0, en moyenne (9 déterminations) 4,00 0/0.

En général, la quantité d'extrait sec est d'autant plus grande que la quantité du suc sécrété est plus petite. ARTHUS.

5 Décembre 1904 3e série. t. XXXI-XXXII, n° 23

BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

COMPRENANT

LE PROCÈS-VERBAL DES SÉANCES, LES MÉMOIRES

PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ

L'ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

PUBLIÉS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER

LA REVUE DES BREVETS, ETC.

COMMISSION D'IMPRESSION :

MM. G. ANDRÉ, V. AUGER, A. BÉHAL, G. BERTRAND, A. GAUTIER, M. HANRIOT, H. MOISSAN.

RÉDACTEURS :

MM. P. ADAM, V. AUGER, BLAISE, L. BOURGEOIS, L. BOUVEAULT, BURCKER, COPAUX, A. CORVISY, M. DELACRE, DESGREZ, J. DUPONT, FERNBACH, FREUNDLER, HÉBERT, LAMBLING, LESPIEAU, MARQUIS, F. REVERDIN, TH. SCHNEIDER, SIMON, VALEUR, VÈZES, WAHL, ED. WILLM.

Secrétaire de la rédaction : M. BÉHAL.

Ce numéro contient :

Procès-verbaux et Mémoires..... Tome XXXI, p. 1249 à 1290

Analyse des Travaux étrangers..... Tome XXXII, p. 1233 à 1280

Le *Bulletin* paraît en deux parties : **Mémoires — Travaux étrangers**, destinées à être, en fin d'année, classées et reliées séparément. Il est servi gratuitement à tous les membres de la Société.

Les personnes étrangères à la Société peuvent s'abonner aux prix suivants :

UN AN : Paris, 30 fr. — Départements, 32 fr. — Union postale, 33 fr.

Périodicité bi-mensuelle (5 et 20 de chaque mois).

Les abonnements peuvent être pris aux bureaux de la Société, 8, rue Favart

PARIS

MASSON ET Cie, EDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, Boulevard Saint-Germain (6e)

1904

JOURNAL DE CHIMIE PHYSIQUE

Électrochimie, Thermochimie, Radiochimie, Mécanique chimique, Stœchiométrie. (Mémoires originaux. — Revue d'ensemble. — Galerie bibliographique comprenant l'analyse des périodiques, des brevets et des livres. — Un volume grand in-8° de 600 à 700 pages.)

A la suite d'un arrangement passé avec l'Éditeur du « Journal de Chimie physique », le prix de l'abonnement à ce recueil a été réduit de 35 fr. à 22 fr. par volume pour les Membres de la Société Chimique.

Pour être admises au bénéfice de ce prix réduit, les demandes d'abonnement doivent être adressées DIRECTEMENT à l'Administration du « Journal de Chimie physique », 4, rue du Vieux-Collège, à Genève, accompagnées d'un mandat-postal de 22 fr. et d'une bande justificative du « Bulletin de la Société Chimique » de l'année courante.

GRANDS PRIX

PARIS 1889 & 1900

DE LAIRE & Cie

92, Rue Saint-Charles, PARIS

PRODUITS DE CHIMIE ORGANIQUE

USINES

92, Rue Saint-Charles et Quai des Moulineaux, 47

(PARIS) — (ISSY)

INSTRUMENTS DE PRÉCISION EN VERRE

CONSTRUCTEUR

G. BERLEMONT, 11, rue Cujas — Paris.

Chargé des Cours du Travail du Verre à l'École de Physique et de Chimie et à la Faculté des Sciences de Paris.

INSTALLATION TECHNIQUE DE LABORATOIRES SCIENTIFIQUES ET INDUSTRIELS

SOMMAIRE DU N° 23

Pages.

...traits des procès-verbaux des séances 1249

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

...TRAND (Gab.). Sur les caractères physiques de l'adrénaline 1289

...CHET (André) et Joseph PETIT. Action de la solution de cyanure de potassium sur différents ...taux. 1255

...CHET (André) et Joseph PETIT. Action du cyanure de potassium sur les électrodes metal...ques 1257

...CHET (Andre) et Joseph PETIT. Theorie de dissolution des métaux dans le cyanure de ...tassium sous l'influence du courant alternatif 1261

...CHET (André) et Joseph PETIT. Préparation électrolytique du platinocyanure de baryum 1265

...IS (R.). Sur la nitration du pyromucate d'éthyle. Acide nitropyromucique 1277

...IS (R.). Sur la constitution de l'acide nitropyromucique 1282

...IS (R.). Sur la réduction du nitropyromucate d'éthyle. Dérivés de l'acide aminopyromu...que β-acetylfurfuranamine 1284

...-ESCOT (M.-Emm.). Recherches sur quelques dérivés azoïques des dinaphtols ββ et αα ... 1273

...RDIN (Frédéric) et Auguste DRESEL. Sur les dérivés mononitrés du p.-aminophénol 1269

EXTRAITS DES MÉMOIRES FRANÇAIS.

...THELOT (M.). Recherches sur le cyanogène : solubilités et polymérisation 1291

...THELOT (M.). Recherches sur le cyanogène et sur sa réaction à l'égard du cyanure de potas...sium 1291

...THELOT (M.) Etudes thermochimiques sur la dissolution et la polymérisation du cyanogène. 1295

...ALIER (J.). Sur le pyrophosphate acide d'argent 1296

VIENT DE PARAITRE :

La deuxième partie de la table du **Bulletin de la Société chimique** de 1889 à 1898 (1171 pages), rédigée par Th. SCHNEIDER, ancien Secrétaire de la Rédaction du *Bulletin de la Société chimique.*

PRIX . . . . . **30 francs**

Pour les deux tables.

En vente chez MASSON ET Cie, Éditeurs.

SUITE DU SOMMAIRE

Page

DEBIERNE (A.). Sur le plomb radio-actif, le radio-tellure et le polonium
GERNEZ (D.). Sur les deux variétés jaune et rouge d'iodure thalleux et la détermination du point normal de leurs transformations réciproques
GERNEZ (D.). Sur la forme que prend l'iodure thalleux en sortant de dissolution
GUINCHANT et CHRÉTIEN. Etats allotropiques du sulfure d'antimoine. Chaleur de formation
HUGOT (C.). Action du gaz ammoniac sur le trichlorure, le tribromure et le triiodure d'arsenic
JAQUEROD (Adrien) et Alexandre PINTZA. Sur les densités de l'anhydride sulfureux et de l'oxygène
JAQUEROD (Adrien) et St. BOGDAN. Détermination du poids atomique de l'azote par l'analyse en volume du protoxyde d'azote
THOMAS (V.). Sur le nitrate et nitrite thalleux

ANALYSE DES TRAVAUX ÉTRANGERS.

Chimie générale.

BILTZ (W.). Sur le composé bleu d' « absorption » donné par l'iode avec l'acétate basique de lanthane
BILTZ (W.). Sur l'influence réciproque des substances colloïdales dissoutes
BREDIG (G.) et M. FORTNER. Catalyse de l'eau oxygénée par le palladium
CARVETH (H. R.) et R. E. FOWLER. Etudes sur la composition des vapeurs (III). Saturation par la méthode de barbotage d'air
SAUREL (Paul). Stabilité de l'équilibre d'une phase homogène
TREVOR (J. E.). Forme de la courbe neutre de vaporisation

Chimie minérale.

BAUR (E.). Nouvelles recherches sur l'absorption d'oxygène par les solutions alcalines de cérium
CAMERON (F. K.). et J. F. BREAZEALE. Solubilité du sulfate de calcium dans les solutions aqueuses de sulfates alcalins
DEWAR (James) et Humphrey Owen JONES. Réactions chimiques du nickel-carbonyle (I). Réactions avec les halogènes et d'autres substances inorganiques
LEPEL (F. von). Relations entre les flammes des arcs électriques, leurs températures et le rendement en oxydes d'azote formés aux dépens de l'air dans les décharges électriques
MEYERHOFFER (W.). Sur la préparation des sels par voie de double décomposition
MEYERHOFFER (W.). Sur la théorie des couples de sels réciproques. Réponse à MM. Wilh. Ludwig
PAAL (C.) et C. AMBERGER. Sur les métaux colloïdaux du groupe du platine (I)
RENZ (C.). Sur l'indium
RIMBACH (E.). Sur la solubilité et la faculté de décomposition des sels doubles dans l'eau (II)
RUFF (O.) et E. GEISEL. Sur la constitution du sulfure d'azote
STOCK (A.). Sur la solubilité de l'azote dans l'oxygène liquide

Chimie organique.

AHRENS (F. B.) et R. GORKOW. Sur les bases du goudron de houille
ANGELI (Angelo). Nouvelle formation de combinaisons diazoïques
BERTELS (K.). Sur la nitroso-m.-phénylène-diamine
BUELOW (C.) et C. SAUTERMEISTER. Synthèse de la résacétéine
BURGESS (Herbert Edward) et Théodore Henry PAGE. Une note sur la composition de l'huile de limon distillée et sur un nouveau sesquiterpène
BURIAN (R.). Sur quelques dérivés diazo-aminés des imidazols et des purines
DEWAR (James) et Humphrey Owen JONES. Réactions chimiques du nickel-carbonyle (II). Réactions sur les hydrocarbures aromatiques en présence du chlorure d'aluminium. Synthèse d'aldéhydes et de dérivés anthracéniques
FISCHER (E.) et E. ANDREAE. Sur l'acide chitonique et chitarique

BULLETIN DE LA SOCIETE CHIMIQUE DE PARIS

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 11 NOVEMBRE 1904.

Présidence de M. HALLER, *président.*

Le procès-verbal est mis aux voix et adopté.

Est proposé pour être membre résident :

M. HELLBRONNER (André), docteur ès sciences, 6, rue des Petits-Hôtels, à Paris, présenté par MM. HALLER et BOUVEAULT.

Sont proposés pour être membres non résidents :

M. GILL (J. M.), professeur à l'Université Vanderbilt, à Nashvill. TENN, présenté par MM. MOISSAN et HALLER;

M. URBAIN (Edouard), ingénieur chimiste, à l'Estaque, près de Marseille, présenté par MM. HALLER et G. URBAIN;

M. BAUER, docteur ès sciences, 56, rue Gay-Lussac, présenté par MM. HALLER et BOUVEAULT;

M. CASQUEJA (Bento de Souza), professeur à l'École polytechnique de Porto et directeur de la papeterie du Caïma, présenté par MM. FERREIRA DA SILVA et BÉHAL;

M. SALGADO (José Pereira), chef de travaux pratiques aux laboratoires de chimie de l'École polytechnique de Porto, présenté par MM. FERREIRA DA SILVA et BÉHAL;

M. HUIDOLRO (Luis), professeur à l'Université de Buenos-Ayres, chef du laboratoire national de chimie de la République Argentine, présenté par MM. BÉHAL et HALPHEN;

M. CANTONI, 14, boulevard James-Fazy, à Genève, présenté par MM. HALLER et BÉHAL;

M. HINRICHS CARL (Q.), 4106, Shenandoah, av. Saint-Louis, Mo., présenté par MM. A. GAUTIER et BÉHAL;

M. SOLONINA, professeur à l'École d'artillerie de Saint-Pétersbourg, présenté par MM. le général ZADOUDSKI et A. COLSON.

MM. FAVREL et TRIMBACH ont déposé un pli cacheté à la date du 13 août 1904.

La Société a reçu pour la bibliothèque :

Le 48e fascicule du 2e supplément du *Dictionnaire de chimie pure et appliquée*, de Ad. Wurtz;

La *statique chimique basée sur les deux principes fondamentaux de la thermodynamique*, par le lieutenant-colonel Ariès;

Précis de chimie industrielle, de Pierre Carré;

Quelques considérations sur le mécanisme de la vie, par H. C. Beckenhaupt;

Year book of the Michigan college of mines;

Report of the superintendent of government laboratores in the Philippine islands;

Single potentials of the halogen elements, par W. R. Mott;

Sunto sinopticco di chimica organica.

M. Marie fait hommage à la Société de sa thèse intitulée : *Contribution à l'étude des acides phosphorés dérivés des acétones et des aldéhydes.*

M. Ronceray, fait hommage de sa thèse intitulée : *Contribution à l'étude des lichens à orseille.*

M. Haller annonce la mort de M. Lobry de Bruyn et de M. Tardy, et s'exprime en ces termes :

Depuis notre dernière réunion, nous avons eu le regret de perdre M. Lobry de Bruyn, professeur à l'Université d'Amsterdam, un de nos membres étrangers les plus fidèles et les plus distingués.

Élève et préparateur de M. Franchimont, notre regretté collègue débuta dans la science, en 1883, par une thèse, restée classique, sur l'action du cyanure de potassium sur les trois dinitrobenzènes en solution alcoolique, étude qu'il a continuée, en l'élargissant, tout le long de sa carrière et dont il a, cette année même, magistralement résumé les résultats, dans le Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas et de la Belgique.

Venu à Paris en 1883, son passage au laboratoire de Wurtz a été marqué par un ensemble de recherches sur les dinitrobenzènes, sur l'action de l'acide cyanhydrique sur l'aldol et sur l'aldéhyde crotonique, recherches qui ont fait l'objet de trois mémoires publiés dans notre *Bulletin*.

Nommé, en 1885, chimiste en chef du laboratoire de la marine néerlandaise, tout en poursuivant ses études sur les corps aromatiques nitrés, il réussit à préparer à l'état de pureté, l'hydroxylamine, puis l'hydrazine, entreprit des recherches sur le pouvoir

dissolvant des alcools méthylique et éthylique à l'égard des sels, des gaz et des composés organiques, fit un premier travail, avec M. Franchimont, sur les dérivés ammoniacaux des sucres, travail qu'il continua ensuite en collaboration avec M. W. Alberda van Ekenstein, et parvint à transformer ces sucres les uns dans les autres sous l'influence des alcalis dilués.

Ses fonctions le conduisirent, en outre, à s'occuper des applications de la chimie. C'est ainsi qu'il perfectionna une série de méthodes analytiques, qu'il s'occupa de la préparation du fulminate de mercure, du pouvoir explosif du nitrate d'ammoniaque, d'une méthode d'essai des caoutchoucs et des points d'inflammation du pétrole.

Appelé, en 1896, à l'Université d'Amsterdam, comme successeur du professeur Gunning, Lobry de Bruyn s'attacha, en collaboration avec M. W. Alberda van Ekenstein, a étendre ses recherches sur les sucres et, avec MM. Steger, Blanksma et van Geuns, celles des dinitrobenzènes, dont il étudia dès lors les vitesses de transformation sous l'influence des divers agents.

A partir de cette époque, il orienta d'ailleurs une partie de ses études, de préférence, du côté de la chimie générale et de la chimie physique.

C'est ainsi qu'il s'occupa des substances colloïdes et qu'il publia, de concert avec M. R. P. van Calcar, des recherches sur les variations de concentration de solutions et sur la cristallisation de substances dissoutes, sous l'influence de la force centrifuge.

Rappelons enfin les vues pleines d'originalité qu'il a émises sur la synthèse de l'acide salicylique par le procédé Kolb, sur la réaction de Beckmann et les conclusions ingénieuses qu'il a tirées des expériences faites avec M. Wolff en appliquant la méthode optique de Tyndall pour démontrer la présence de molécules dans les solutions, conclusions d'après lesquelles il existerait une continuité entre les suspensions, les solutions colloïdales ou pseudo-solutions et les solutions véritables.

Cette énumération succincte des travaux de M. Lobry de Bruyn ne donne qu'une idée imparfaite de son labeur continu et des espérances que ses collègues et ses amis fondaient sur lui.

Comme nous le disait tout récemment son premier maître, M. Franchimont : « Loin d'être arrivé au point culminant de sa carrière scientifique, Lobry de Bruyn, par son travail et l'étendue de ses connaissances, montait sans cesse la côte du progrès et allait seulement pouvoir donner toute sa mesure et manifester toute son originalité. »

Les belles conquêtes dont la science lui est redevable lui assigneront sans aucun doute une place des plus honorables parmi les pionniers de la chimie et ne peuvent qu'augmenter le regret de le voir disparaître d'une façon aussi prématurée. M. Lobry de Bruyn n'avait que 47 ans.

J'ai le regret de vous faire part de la mort, non moins prématurée, d'un autre membre de notre Société, de M. Ernest Tardy, décédé dans sa 34e année.

Ancien préparateur à l'École supérieure de Pharmacie de Paris, M. Tardy a d'abord publié avec son maître, M. G. Bouchardat, des recherches sur les alcools dérivés d'un térébenthène droit, l'eucalyptène, puis sur l'essence d'anis de Russie, dans laquelle ces savants ont trouvé, comme constituant nouveau, l'acétone anisique.

Etendues plus tard par M. Tardy aux essences de fenouil russe, de fenouil amer d'Algérie, de badiane de Chine, de badiane du Japon, ces recherches furent consignées dans un mémoire d'ensemble qui valut à l'auteur le diplôme de docteur en pharmacie de l'Université de Paris.

Votre Président s'est fait l'interprète de la Société en adressant à Mme Lobry de Bruyn et à Mme Tardy l'expression de nos sympathiques condoléances.

M. V. Auger a obtenu des acides phosphiniques mono- et dialcoylés ainsi que les oxydes des trialcoylphosphines correspondantes par deux procédés nouveaux. 1° en faisant agir en tubes scellés les iodures d'alcoyles sur PCl^3, ou sur P^2I^4; 2° en traitant par les chlorures, bromures ou iodures d'alcoyles, les solutions rouge brun qu'on obtient en dissolvant le phosphore blanc dans la soude alcoolique, ou mieux dans l'alcoolate de sodium.

MM. V. Auger et M. Billy ont fait agir les solutions organomagnésiennes bromométhyliques et éthyliques sur les chlorures de phosphore, d'arsenic et d'antimoine. Ils ont obtenu, avec PCl^3, des dérivés phosphorés renfermant 1. 2. et 3. molécules d'alcoyle.

Avec $AsCl^3$, il ont pu isoler un peu d'acide méthylarsinique et beaucoup d'oxyde de triéthylarsine. Avec $SbCl^3$, ils ont isolé le dérivé monoalcoylstibié, l'iodure d'éthylstibine.

M. Moureu présente un travail de M. Dinesmann ayant trait à l'action du chloral sur le benzène en présence du chlorure d'aluminium.

Contrairement à ce que l'on devait attendre il a obtenu le tri-

chlorométhylphénylcarbinol $C^6H^5CHOHCCl^3$. Ce corps fond à 37° et bout à 145° (14 mm.) corr. Son éther acétique fond à 87-87°,5.

L'auteur a établi la constitution du trichlorométhylphénylcarbinol en condensant le chloral avec le bromure de phénylmagnésium. Le produit ainsi obtenu est identique à celui qui provient de la réaction au chlorure d'aluminium. M. Alphonse Combes a aussi effectué la condensation du benzène avec le chloral par le chlorure d'aluminium. Il dit avoir obtenu un liquide huileux auquel il attribua la formule d'un chlorhydrate d'aldéhyde dichlorophénylacétique $C^6H^5CCl^2CHO,HCl$. Or M. Dinesmann ayant répété l'expérience en se plaçant exactement dans les mêmes conditions que Combes a obtenu un produit renfermant au moins 75 0/0 du trichlorométhylphénylcarbinol. Il est donc certain que, si le chlorhydrate de l'aldéhyde dichlorophénylacétique prend naissance dans cette réaction, ce ne serait jamais qu'en petite quantité. Et, en définitive, c'est le trichlorométhylphénylcarbinol qui se fait dans la condensation du chloral avec le benzène en présence du chlorure d'aluminium.

Le rôle du chlorure d'aluminium est donc ici différent de celui des réactions ordinaires de Friedel et Crafts. C'est une sorte de condensation aldolique entre un carbure et une aldéhyde, fait non encore signalé. Comme les corps de la forme $RCHOHCCl^3$ ont la propriété de se dédoubler en aldéhyde et chloroforme sous l'action des alcalis, on voit qu'il y a là une méthode nouvelle pour l'introduction du groupement aldéhydique dans les carbures aromatiques.

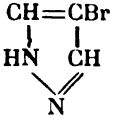
M. Trillat en collaboration avec M. Turchet a étudié une nouvelle méthode pour déceler et évaluer des traces d'ammoniaque. Cette méthode consiste à utiliser la réaction de l'iodure d'azote qui communique à une solution ammoniacale, même à des doses excessivement diluées (1/200.000), une coloration noire intense.

Pour arriver à ce résultat les auteurs font agir le chlore à l'état naissant sur l'eau contenant l'ammoniaque à chercher, préalablement additionnée d'iodure de potassium. Il se forme probablement d'abord du chlorure d'iode qui est immédiatement décomposé par l'ammoniaque pour former l'iodure d'azote. Le procédé revient à additionner l'eau à analyser d'une petite quantité d'iodure de potassium et de provoquer la formation de l'iodure d'azote par addition de quelques gouttes d'un hypochlorite comme l'eau de javel. En comparant les colorations avec des types de solutions ammoniacales, on arrive facilement à évaluer l'ammoniaque avec

une approximation suffisante : cette méthode a été appliquée pour la recherche des eaux contaminées et les expériences qui sont en cours à ce sujet dans certains services municipaux, ont donné de bons résultats. Cette méthode présente plusieurs avantages sur l'emploi du réactif de Nessler par sa facilité d'exécution ; en outre, elle se prête à la caractérisation de l'ammoniaque même en présence d'une matière albuminoïde, résultat qui n'est pas atteint par l'emploi du réactif de Nessler. Pour cette raison, la réaction de l'iodure d'azote permet de déceler l'ammoniaque dans le lait, dans l'urine, la salive, le suc gastrique, etc., comme le montre expérimentalement l'auteur. La réaction sur le lait est particulièrement intéressante et permettra peut-être d'établir une méthode pour évaluer l'altération des laits. En attendant de donner des méthodes plus précises, M. Trillat indique les premiers résultats qu'il a obtenus sur ces sujets.

M. Trillat présente à la Société chimique une étude sur la présence normale de l'aldéhyde formique dans les produits de combustion et les fumées et qui tend à démontrer que la présence de cette aldéhyde dans l'air n'est due qu'aux combustions. L'auteur, en outre, a étudié spécialement la production de l'aldéhyde formique dans les fumées de tabac et explique le rôle qu'elle peut y jouer.

M. Lespieau ayant maintenu quelques heures au bain-marie de l'eau tenant en dissolution du chlorhydrate d'hydrazine, du carbonate de sodium et de la dialdéhyde malonique monobromée (décrite par lui, *Bull. Soc. Ch.*, t. **25**, p. 1062) a obtenu un bromopyrazol $C^3H^3BrN^2$



fondant à 96° et dont le nitrate $C^3H^3BrN^2,NO^3H$ fond à 184° avec dégagement de gaz. Ce pyrazol bromé s'isole par cristallisation dans l'eau, ou en le précipitant par le bichlorure de mercure ; il est peu entraînable avec la vapeur d'eau.

Ce corps est identique à celui obtenu par MM. Buchner et Fritsch (*Lieb. Ann.* 1893) dans l'action du brome sur le pyrazol et dont la constitution se trouve dès lors établie par cette nouvelle synthèse.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 243. — Action de la solution de cyanure de potassium sur différents métaux; par **MM. André BROCHET** et **Joseph PETIT.**

Le cyanure de potassium jouit de la propriété curieuse de dissoudre la plupart des métaux. Suivant la nature du métal, cette action peut se produire soit avec le sel fondu en présence de vapeur d'eau, soit avec la solution, à la température ordinaire ou à celle de l'ébullition. A la suite de nos recherches sur la dissolution des métaux dans le cyanure de potassium sous l'influence du courant alternatif (1) nous avons été amenés à étudier l'action spontanée du cyanure de potassium en nous plaçant autant que possible dans des conditions identiques. Nos essais ont porté sur la solution à 4 molécules-grammes par litre. Nous renvoyons pour les détails à un mémoire plus complet des *Annales de Chimie et de Physique* et donnons ici un simple résumé des résultats les plus intéressants.

L'aluminium et le magnésium sont attaqués d'une façon très énergique même à froid. L'attaque des autres métaux est beaucoup moins vive et seuls le cuivre et le zinc donnent un dégagement sensible d'hydrogène. Dans le premier cas le sel se transforme intégralement d'après l'équation :

$$2Cu + 8KCN + 2H^2O = Cu^2(CN)^2,6KCN + 2KOH + H^2.$$

Avec le zinc l'attaque s'arrête par suite du dépôt sur la lame de cyanure double de zinc et de potassium peu soluble

$$[Zn(CN)^2,2KCN].$$

Dans les deux cas la dissolution est fortement activée à la température de l'ébullition.

Pour les autres métaux l'attaque à froid est insignifiante et il faut quelquefois attendre plusieurs jours pour avoir une perte de poids sensible. A la température de l'ébullition l'attaque est plus nette et correspond à 1 ou 2 milligrammes par heure. Pour cer-

(1) A. Brochet et J. Petit, *Bull. Soc chim.* (3), 1904, t. **31**, p. 359.

tains métaux : cadmium, argent..., l'attaque se fait avec le concours de l'oxygène de l'air et porte presque uniquement sur la partie des lames placée immédiatement au-dessous de la surface du liquide.

Le mercure n'est pas attaqué et l'amalgamation entrave la dissolution des métaux; c'est ainsi que le cuivre amalgamé se dissout, toutes conditions égales, environ dix fois plus lentement que le métal pur.

Le platine est le métal sur lequel l'action du cyanure de potassium est la plus intéressante.

En 1876 Sainte-Claire Deville et Debray (1) ont montré que le platine se dissolvait dans le cyanure de potassium fondu en présence de vapeur d'eau; ils ont signalé que la solution attaquait le métal aussi bien en lames qu'en mousse et à la température de l'ébullition, mais ils n'ont donné aucun chiffre. Glaser (2) a fait quelques essais sur la dissolution de la mousse. Nous avons cru intéressant de chercher quelle était l'importance de la dissolution du métal en lames. Dans ce but nous avons pris une feuille de 110 cm^2 de surface totale et, après l'avoir lavée à l'acide nitrique et au cyanure de potassium, rincée, séchée et pesée, nous l'avons placée dans un ballon à large ouverture avec 150 cc. de solution de cyanure de potassium maintenue à l'ébullition. L'appareil était muni d'un réfrigérant ascendant. La lame, retirée de temps en temps, avait perdu :

	gr
Au bout de 2 heures.....	0,033
— 10 —	0,187
— 18 —	0,248

Cette lame était alors dépolie sur une grande partie de sa surface. La diminution de l'attaque en platine tient à l'appauvrissement de la solution qui ne renfermait plus au bout de 10 heures que 25 0/0, et au bout de 18 heures que 9 0/0 du cyanure initial par suite de sa transformation en formiate de potassium et ammoniaque.

La lame chauffée à nouveau avec du cyanure neuf perdit alors :

	gr
Au bout de 4 heures.....	0,1175
— 8 —	0,2194

On voit d'après ces chiffres que le platine poli s'attaque plus

(1) Sainte-Claire Deville et Debray, *Comptes rendus*, 1876, t. **82**, p. 241.
(2) Glaser, *Zeit. f. Elektroch.*, 1903, t. **9**, p. 11.

difficilement que le platine rugueux et que pour celui-ci l'attaque atteint 0gr,030 par décimètre carré et par heure.

A froid la dissolution est rigoureusement nulle. Une lame de 2 dm² de surface totale n'a pas varié de 0gr,001 depuis 6 mois qu'elle est en observation.

N° 244. — Action du cyanure de potassium sur les électrodes métalliques; par MM. André BROCHET et Joseph PETIT.

L'électrolyse de la solution du cyanure de potassium en utilisant différents métaux comme électrodes était de la plus haute importance pour nos recherches sur l'électrolyse par courant alternatif.

La présente série a été faite en utilisant une solution de cyanure à 4 molécules-grammes par litre.

Si la plupart des métaux se dissolvent à l'anode, d'autres agissent comme anodes insolubles, ou du moins on peut considérer comme tels le fer (1) et le platine dont l'usure est très faible. Mais dans ces conditions la quantité d'oxygène qui se dégage est suivant les cas nulle ou insignifiante du fait de l'oxydation du cyanure. Avec le platine le liquide devient noir, il y a sur l'anode formation d'un dépôt foncé. L'électrolyte reste incolore, comme nous l'avons remarqué, si on l'additionne d'un excès de potasse. Avec une anode en fer, il n'y a pas de coloration noire.

Un grand nombre de métaux, cuivre, zinc, cadmium, argent... se dissolvent quantitativement lorsqu'ils sont employés comme anode et dans des limites de densité de courant assez étendues.

Le nickel se dissout quantitativement pour une faible densité de courant (inférieure à 2 ampères par décimètre carré environ). Avec 6 ampères par décimètre carré la dissolution n'est plus que de 90 0/0 de la théorie, si la densité de courant augmente, la dissolution diminue et tend vers une limite de 80 0/0. Ce fait a été signalé par Le Blanc et Schick (2) entre autres, mais avec des résultats un peu différents. Le cobalt se dissout toujours avec un mauvais rendement, de plus la lame se trouve fortement piquée, l'attaque se fait par points, ce qui rend l'indication de densité de courant tout à fait superflue. Il en est de même avec le nickel lorsque la dissolution n'est pas théorique.

(1) A. Brochet et J. Petit, Sur l'électrolyse des cyanures, *Bull. Soc. Chim.* (3), 1904, t. 31, p. 740.

(2) Le Blanc et Schick, *Zeit. physik. Ch.*, 1903, t. 47, p. 633.

Le mercure se dissout lorsqu'il est employé comme anode, mais il ne tarde pas à se recouvrir d'un précipité noir qui arrête le courant. Le cuivre et le zinc amalgamés se dissolvent quantitativement. Le plomb n'a qu'une action tout à fait insignifiante.

Considérons maintenant le dépôt des métaux sur la cathode en nous plaçant simplement dans le cas où le métal en solution est fourni uniquement par l'anode.

L'argent commence à se déposer dès qu'il y a une très faible quantité en solution. Le rapport du métal déposé à la cathode au métal dissous à l'anode croît rapidement, malgré le grand excès de cyanure. Le cadmium se comporte d'une façon identique, mais moins nettement. Avec le zinc, le cuivre et le nickel le dépôt est très difficile tant qu'il reste du cyanure libre en solution. Avec le cobalt et le fer le dépôt est pratiquement impossible.

A un autre point de vue, en utilisant une anode insoluble, une dilution et une densité de courant appropriées, on sait que l'on peut doser par l'intermédiaire des cyanures doubles l'argent, le cadmium, le zinc, le cuivre et même le nickel.

Le platine ainsi que nous l'avons dit plus haut se comporte comme anode insoluble. L'attaque est insignifiante, cependant nous avons constaté qu'elle n'était pas nulle.

Glaser (1) et Ruer (2) ont établi que, dans certaines conditions, le platine employé comme cathode se dissout en présence du cyanure de potassium. Toutefois la dissolution signalée par ces deux auteurs portant sur $0^{gr},001$, nous avons voulu confirmer cette remarque par une expérience de longue durée. Nous avons pris deux lames ayant servi à des électrolyses diverses de 32 cm^2 de surface que nous avons employées comme électrodes dans un appareil contenant 450 cm^3 de solution de cyanure et avons fait passer un courant de 2 ampères, soit 6 ampères par décimètre carré pendant 48 heures. Le liquide noircit au début; au bout de 24 heures un dégagement gazeux assez net commence à se manifester à l'anode. En cours d'opération la température s'est maintenue à 45-50°. A la fin de l'essai l'anode avait perdu $0^{gr},001$ et la cathode $0^{gr},003$.

Nous avons recommencé l'expérience avec du liquide neuf; au bout de 6 heures la perte de la cathode était de $0^{gr},030$. Par un changement dans le sens du courant de façon à employer l'anode comme cathode et réciproquement nous avons constaté une perte de $0^{gr},35$ après 15 heures : cette diminution d'attaque étant due à

(1) GLASER, *Zeit. f. Elektroch.*, 1903, t. 9, p. 11.
(2) RUER, *Zeit. physik. Ch.*, 1903, t. 44, p. 81.

l'appauvrissement de la solution de cyanure. Dans ces derniers essais l'anode n'a pas perdu de poids de façon appréciable. Il y a lieu de remarquer que cette attaque importante relativement à la valeur du métal est totalement négligeable si on considère l'action chimique elle-même.

En poursuivant nos essais nous avons remarqué que l'attaque de la cathode est de beaucoup supérieure en présence de cyanure de baryum. Une cathode de 5 cm^2 soumise à l'action d'un courant de 3 ampères pendant 15 minutes a perdu $0^{gr},001$ dans le cyanure de potassium tandis qu'avec le cyanure de baryum la diminution de poids observé pour cinq essais différents varie de $0^{gr},056$ à $0^{gr},177$. On se trouve donc ici en face d'une dissolution importante et d'un tout autre ordre de grandeur que celle constatée dans le cas du cyanure de potassium.

Comment se fait cette dissolution du platine à la cathode ?

On ne peut naturellement admettre qu'elle a lieu comme dans le cas général de la dissolution d'une anode. L'hypothèse la plus vraisemblable est celle de la désagrégation de la cathode suivie de la dissolution spontanée du platine.

Le phénomène de la destruction mécanique des cathodes a déjà été signalé maintes fois. Bredig et Haber (1), Haber et Sack (2), ont montré que les cathodes de plomb, d'étain, en présence de sels alcalins se répandent en poussières dans le liquide ; ils admettaient que ce fait était dû à la formation transitoire d'un alliage avec le métal alcalin. La difficulté d'alliage avec l'hydrogène expliquerait pourquoi la pulvérisation se fait difficilement en milieu acide.

Dans un autre ordre d'idées, Bredig (3) se basant sur le fait que les cathodes des ampoules à vide, dans les tubes de Geissler et autres, se trouvent pulvérisées, fit jaillir un arc entre deux métaux placés sous l'eau. Il obtint ainsi une pulvérisation de la cathode avec formation de métaux colloïdaux : platine, argent, etc.

L'argent ainsi obtenu se dissout instantanément dans le cyanure de potassium froid, tandis que le platine se dissout très lentement à la température de l'ébullition ; une certaine quantité entre pourtant en solution à la température ordinaire.

Par analogie avec ce qui précède, la pulvérisation des cathodes de platine se fera plus facilement en milieu alcalin qu'en milieu

(1) Bredig et Haber, *D. ch. G.*, 1898, t. **31**, p. 27.
(2) Haber et Sack, *Zeit. f. Elektroch.*, 1902, t. **8**, p. 245.
(3) Bredig, *Zeit. f. angew. Ch.*, 1898, p. 951.

acide et l'électrode se recouvre d'un enduit noir. Ce phénomène a été signalé par Haber (1). Rappelons que Bran (2) indique la dissolution du platine à la cathode dans l'électrolyse de l'acide chlorhydrique. Il admet la destruction mécanique suivie de la dissolution du métal grâce au chlore en solution.

La présence dans l'électrolyte alcalin d'un dissolvant du platine favorisera naturellement cette pulvérisation mécanique en enlevant le noir de platine au fur et à mesure de sa formation et plus ou moins rapidement. C'est ce qui expliqne l'action des cyanures de potassium et de baryum. Les particules de platine arrachées de la cathode paraissent plus ténues que celles du platine colloïdal de Bredig, puisqu'elles se dissolvent presque instantanément au contact même de l'électrode. Cependant dans tous les essais précités et notamment dans ceux faits en présence de cyanure de baryum, nous avons remarqué après la suppression du courant, un dégagement gazeux produit au sein du liquide ou du dépôt s'il y en a un. Il provient de la dissolution spontanée dans le cyanure de parcelles invisibles de platine détachées de la cathode. Le gaz recueilli est de l'hydrogène, il se dégage pendant une heure ou deux, quelquefois plus.

Nous ne pouvons actuellement expliquer pourquoi la destruction de la cathode sous l'influence du cyanure de baryum est beaucoup plus importante qu'en présence de cyanure de potassium. Peut-être l'alliage, dont nous supposons l'existence transitoire, se fait-il mieux avec le baryum qu'avec le potassium, peut-être dans le premier cas, le platine qui en résulte est-il plus ténu et de ce fait plus soluble.

Quant aux résultats peu concordants que nous avons trouvés concernant la dissolution cathodique dans le cyanure de baryum ils sont plus faciles à interpréter.

La désagrégation mécanique peut être influencée par bien des causes; l'histoire de l'électrode a notamment une grande importance. Dans le groupe d'expériences citées plus haut, l'essai correspondant à la perte de 0^{gr},079 en a été fait avec une cathode utilisée avant, pour l'électrolyse du cyanure de potassium. Cet essai fut immédiatement suivi d'un autre, poursuivi dans les mêmes conditions qui nous donna une perte de 0^{gr},101. Une expérience faite avec la même électrode, utilisée préalablement pour l'électrolyse d'une solution d'hydrate de baryte sous l'action du

(1) Haber, *Zeit. anorg. Ch.*, 1898, t. 16, p. 447.
(2) Bran, *Zeit. f. Elektroch.*, 1902, t. 8, p. 197.

courant alternatif, nous donna une perte de 0gr,177. Recommencée aussitôt elle donna seulement 0gr,130 de perte. Il ne semble donc pas que l'on puisse faire cadrer ces phénomènes avec une loi générale, leur importance dépendant de la nature physique du métal soumis à l'attaque et particulièrement de l'état de sa surface.

N° 245. — Théorie de la dissolution des métaux dans le cyanure de potassium sous l'influence du courant alternatif; par **MM. André BROCHET** et **Joseph PETIT.**

Nous avons établi précédemment que le fer et le platine insolubles comme anodes dans le cyanure de potassium se dissolvaient facilement sous l'influence du courant alternatif. D'autre part, le cuivre, le zinc, le nickel et le cobalt se comportent de la même façon, tandis que l'argent et le cadmium sont insolubles et, cependant ces six derniers métaux se dissolvent facilement comme anode.

L'explication de ces différents cas nous est fournie par la manière dont ces métaux se déposent à la cathode, en présence d'un excès de cyanure de potassium.

L'argent, par exemple, se dépose très facilement dès qu'il s'en trouve des traces en solution, quel que soit l'excès de cyanure que renferme cette solution. L'argent ne pourra donc se dissoudre sous l'influence du courant alternatif, la réaction cathodique contrebalançant la réaction anodique.

Le cadmium se dépose moins bien, l'action du courant alternatif se fera donc sentir plus facilement. Si on pèse le cadmium dissous de minute en minute, par exemple, on constate qu'à la fermeture du circuit le rendement atteint 30 0/0, mais qu'il devient rapidement nul et que le rapport du métal dissous au cyanure est insignifiant. Le zinc, difficile à précipiter se dissoudra facilement. Le cuivre et le nickel, en solution concentrée et surtout en présence de potasse, qui ne commencent à se déposer à la cathode que lorsque le cyanure de potassium a presque complètement disparu, se dissoudront facilement sous l'action du courant alternatif. Il en est de même du cobalt dont les cyanures doubles se comportent comme des sels de métaux alcalins ou alcalino-terreux.

La différence d'action de ces métaux s'explique aisément. La nature de la dissolution du platine est toute différente. Ce métal pratiquement insoluble à l'anode, se dissout légèrement à la cathode, cette dissolution provenant vraisemblablement d'une désagrégation résultant de la formation transitoire avec le platine d'un alliage du métal alcalin. Le platine mis ensuite en liberté à

l'état de division extrême, se dissout spontanément dans le cyanure ainsi que le montre le dégagement d'hydrogène que l'on observe postérieurement au passage du courant.

Si, au lieu de courant continu à intensité constante, on emploie du courant continu à intensité variable comme celui des soupapes électrolytiques, ou un courant fréquemment interrompu comme celui produit par un interrupteur de Wehnelt, on constate que la dissolution de la cathode augmente et arrive à être de l'ordre de grandeur de celle que l'on observe avec le courant alternatif.

L'action est, somme toute, fort complexe ; pendant que l'électrode fonctionne comme cathode, le platine en est détaché et sa dissolution spontanée dans le voisinage de l'électrode est facilitée par l'action oxydante de celle-ci devenue anode ; en effet, le dégagement gazeux que l'on observe après le passage du courant est bien moins important dans le cas du courant alternatif que dans le cas des courants toujours de même sens (continu ou autres).

Pour ce qui est du fer, nous n'avons pas encore, jusqu'à présent, trouvé la raison d'être de sa dissolution dans le cyanure sous l'influence du courant alternatif.

Recherches complémentaires.

Dans un mémoire précédent nous avons fait remarquer que le fer et le platine, insolubles comme anodes dans le cyanure de potassium devaient, s'ils se dissolvaient sous l'influence d'une série de courants alternativement positifs et négatifs, présenter un maximum de dissolution pour une valeur déterminée de la fréquence (1).

Nous avons confirmé cette hypothèse dans le cas du courant sinusoïdal de la façon suivante. Une petite machine nous permettait de transformer le courant continu en courant alternatif. Sa vitesse pouvait varier de 300 à 6.000 tours par minute, ce qui correspondait à une fréquence de 5 à 100 (10 à 200 changements dans le sens du courant par seconde). L'appareil d'électrolyse était formé d'un tube à essai de 3 cm. de diamètre et 10 cm. de hauteur renfermant 40 cc. de liquide, changé à chaque essai. Deux fils de 0,2 cm. de diamètre et 7,5 cm. de longueur servaient d'électrodes, ce qui correspondait à une densité de courant de 20 ampères par décimètre carré pour une intensité de un ampère.

Nos essais ont porté sur la solubilité de différents métaux dans le cyanure de potassium et sur la solubilité du plomb dans l'acide sulfurique. Les résultats ont été portés sur les courbes de la

figure (1) dans lesquelles les ordonnées sont proportionnelles aux rendements.

Ces courbes montrent :

1° Que le cuivre se comporte comme cela était admis jusqu'à présent, c'est-à-dire que l'attaque est d'autant plus faible que la fréquence est plus élevée ;

2° Que la dissolution du fer passe par un maximum ;

3° Que le nickel et le cobalt solubles dans le cyanure sous l'influence du courant continu se comportent comme le fer vis-à-vis du courant alternatif ;

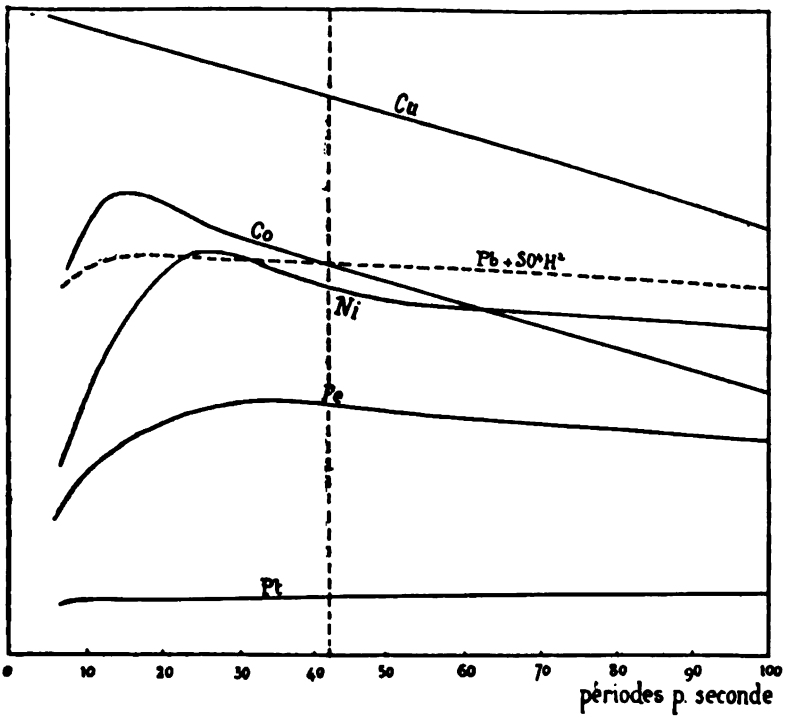


Fig. 1. — Influence de la fréquence dans l'électrolyse par courant alternatif.

4° Que dans le cas du platine le maximum ne peut être atteint.

On voit, on outre, que la solubilité du plomb dans l'acide sulfurique passe également par un maximum.

Nous avons pensé qu'il serait intéressant d'étudier l'action simultanée de la fréquence et de la densité de courant. Nos essais

(1) A. Brochet et J. Petit, *Bull. Soc. chim.* (3), 1904, t. 31, p. 746.

ont porté sur le nickel en utilisant un courant toujours de un ampère et des électrodes, fils ou lames, de surface variable. Les résultats portés sur les courbes de la figure 2 montrent que l'allure de la dissolution est totalement différente de part et d'autre d'une densité de courant limite qui paraît être aux environs de 7 ampères par décimètre carré.

On voit d'après ces courbes, par analogie, mais sans tirer de conclusion immédiate, que le nickel, au-dessous de la densité de

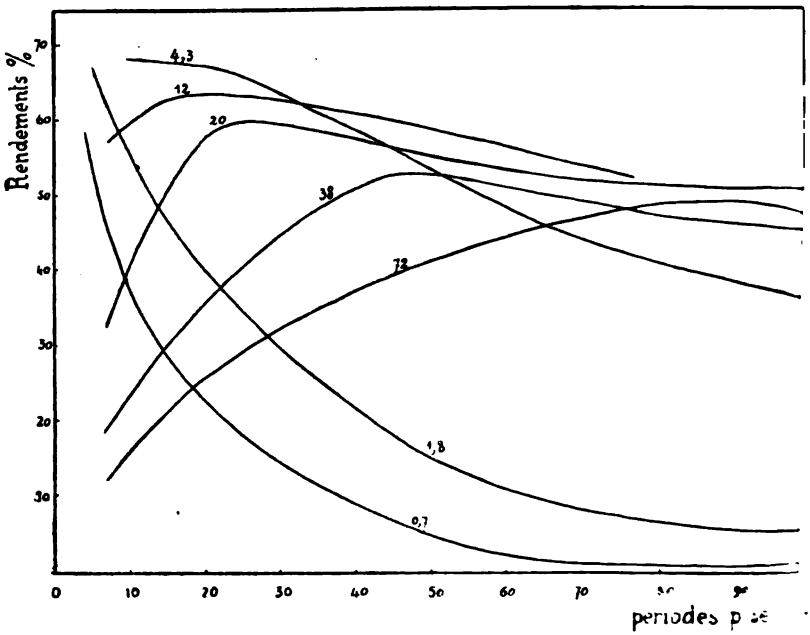


Fig. 2. — Influence de la fréquence dans l'électrolyse par courant alternatif (Nickel à différentes densités de courant.)

courant limite, se comporte comme le cuivre, tandis qu'il agit comme le fer au-dessus de 7 ampères par décimètre carré. Dans la figure 3, les mêmes résultats sont représentés différemment les courbes donnent le rendement pour une fréquence déterminée, les abcisses étant proportionnelles aux densités de courant.

Le rendement varie considérablement avec la densité de courant et passe par un maximum important, de plus, lorsque la fréquence et la densité de courant diminuent le rendement tend vers zéro. Or, dans un mémoire précédent, nous avons montré que sous l'influence du courant continu, le nickel se dissolvait théo-

quement dans le cyanure et que si l'on augmentait la densité de courant, le rendement tendait vers 80 0/0. Il y a donc là une anomalie inexpliquée.

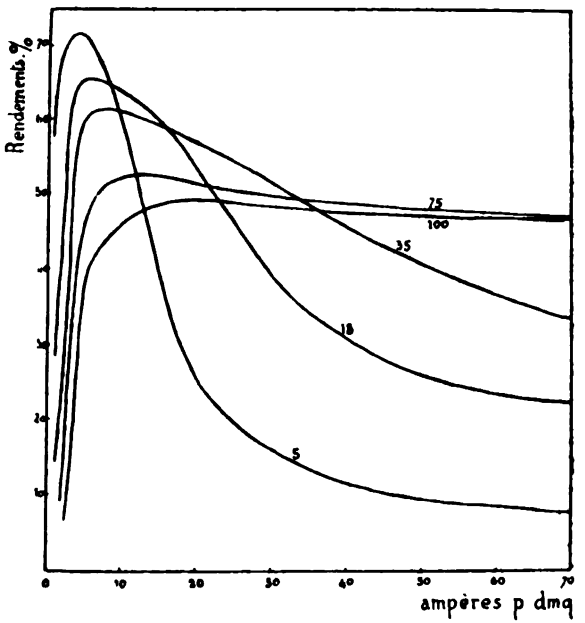


Fig. 3. — Influence de la densité de courant dans l'électrolyse par courant alternatif. (Nickel.)

En résumé de cette seconde série de recherches nous pouvons conclure :

1° Que le courant alternatif permet la préparation de composés divers;

2° Que dans toute recherche l'étude de l'action de la fréquence est indispensable.

N° 246. — Préparation électrolytique du platinocyanure de baryum; par MM. André BROCHET et Joseph PETIT.

La production du platinocyanure de baryum a pris, dans ces dernières années, un intérêt particulier, en raison de l'emploi de ce sel pour la confection des écrans servant à l'étude des rayons X et des substances radio-actives.

Les procédés chimiques employés actuellement sont longs et

complexes; aussi avons-nous cru devoir utiliser la dissolution du platine dans le cyanure de baryum sous l'influence du courant alternatif. La réaction produite est la suivante :

$$Pt + 2Ba(CN)^2 + 2H^2O = Pt(CN)^4Ba + Ba(OH)^2 + H^2.$$

D'après cela, 40 parties de métal (exactement 38,3) donnent directement 100 parties de platinocyanure $Pt(CN)^4Ba.4H^2O$. Il ne se forme pas d'autre sel de platine, mais le cyanure de baryum est oxydé partiellement avec formation de carbonate de baryum et d'ammoniaque d'une part, de nitrate de baryum d'autre part.

Nous avons fait un certain nombre d'opérations qui nous ont conduits au mode opératoire suivant : nous donnons les chiffres obtenus au cours de l'une d'entre elles.

Appareil. — Nous employons un bocal de 1 litre fermé par un bouchon de caoutchouc à quatre trous. Trois servent au passage des électrodes et du thermomètre. Dans le quatrième, placé au centre se trouve un tube à entonnoir dont la partie évasée renferme du coton de verre destiné à arrêter la solution entraînée mécaniquement par l'hydrogène. Ce tube livre passage également à un agitateur; à l'entonnoir on peut fixer un tube permettant de recueillir et de laver les gaz,

Les électrodes sont formées de lames de platine de 5 cm. sur 10 cm. elles ont $0^{cm},1$ d'épaisseur et sont soudées à des fils de platine de $0^{cm},34$ de diamètre et 20 cm. de longueur. Elles plongent de 9 cm. dans la solution dont nous donnons ci-après la composition.

L'intensité employée est de 20 ampères. Dans ces conditions l'appareil s'échauffe assez rapidement; pour éviter un entraînement trop considérable du sel par l'hydrogène, le bocal est placé dans un seau en verre de 3 litres de capacité rempli d'eau tiède. La température de l'ensemble se maintient alors vers 50-60°.

Préparation de l'électrolyte. — Le cyanure de baryum ne se trouve pas dans le commerce, il se prépare très simplement et la solution se conserve si elle est alcaline; c'est d'ailleurs la condition pour qu'elle se comporte bien à l'électrolyse. En raison de la faible solubilité à froid de l'hydrate de baryum, elle se prépare facilement dans les conditions voulues; il faut pour un litre d'acide cyanhydrique à 10 0/0 environ, 750 gr. de baryte hydratée. La dissolution se fait avec abaissement de température; on peut la réaliser facilement de la façon suivante : la quantité ci-dessus indiquée d'hydrate de baryum est placée dans un ballon de 1,500.

de capacité, on ajoute 100 cc. d'acide cyanhydrique et on chauffe au bain-marie pour tiédir le mélange. On verse une nouvelle portion d'acide et ainsi de suite jusqu'à ce que toute la baryte soit en solution. On peut alors ajouter d'un coup le reste de l'acide. Le volume final de la solution est de 1300 cc. environ; après filtration, le liquide abandonne alors l'excès de baryte qu'il contenait. Il est bon pour l'emploi et se conserve indéfiniment incolore et limpide. Cette solution renferme ,par litre, environ 270 gr. de cyanure$Ba(CN)^2$.

Mode opératoire. — Nous utilisons par opération 750 cc. de solution de cyanure. Sous l'influence du courant le liquide s'échauffe. Lorsque la température est de 50° environ on remplit le vase extérieur comme il a été dit et l'opération se poursuit tranquillement. Au bout de 8 heures on arrête le courant. Un abondant dépôt de carbonate de baryum s'est formé; par refroidissement la majeure partie du platinocyanure et de la baryte cristallise.

On dissout ainsi 35 à 40 gr. de platine, ce qui correspond à 100 gr. de sel environ.

La destruction à peu près complète du cyanure de baryum peut être obtenue en faisant passer le courant pendant 24 heures, mais le rendement est beaucoup moins élevé car on ne dissout en tout que 60 gr. de platine environ, soit 150 gr. de sel. La différence de potentiel aux bornes de l'appareil se maintient à peu près constamment aux environs de 5 volts. Elle s'élève légèrement lorsqu'on cherche à détruire tout le cyanure.

Traitement chimique. — Le contenu de l'appareil est vidé dans un grand ballon, additionné des eaux de lavages et étendu à 2 litres. On chauffe au bain-marie en faisant passer un courant d'anhydride carbonique de façon à saturer la baryte et à détruire complètement le cyanure de baryum. La solution est filtrée à la trompe le précipité lavé à plusieurs reprises à l'eau bouillante et tout le liquide filtré est concentré à un 1/2 litre environ. Dans ces conditions la presque totalité du platinocyanure cristallise par refroidissement.

Les eaux-mères sont évaporées à sec et le résidu repris par l'alcool méthylique chaud qui dissout le platinocyanure et laisse le nitrate de baryum. La solution alcoolique évaporée fournit une nouvelle quantité de sel.

Si on voulait préparer de grandes quantités de produits; il y aurait avantage au point de vue du rendement à arrêter l'opération au bout de 8 heures et à abandonner à la cristallisation. Le

magma formé de platinocyanure, de carbonate de baryum et d'hydrate de baryte serait essoré, dissous dans l'eau et traité comme il a été dit plus haut. Le liquide filtré additionné de baryte et d'acide cyanhydrique serait électrolysé à nouveau. On pourrait également en cours d'électrolyse ou avant la cristallisation saturer la baryte formée au moyen d'acide cyanhydrique. Mais dans tous les cas l'électrolyse doit être faite avec une solution renfermant un excès de base libre sinon la solution devient noire.

Platinocyanure de baryum fluorescent. — Le platinocyanure obtenu comme il vient d'être dit est jaune, il présente un léger dichroïsme et sous l'action du radium, par exemple, il est très peu fluorescent. On arrive facilement à lui communiquer la fluorescence nécessaire pour la confection des écrans. Nous avons observé que le procédé le plus simple consistait à faire cristalliser le produit dans une solution de cyanure, cyanure de baryum par exemple. Par cristallisation troublée on obtient de petits cristaux verts très fluorescents. L'eau-mère peut servir à plusieurs opérations et être utilisée finalement comme solution initiale. Le produit conserve sa fluorescence si on le fait recristalliser.

D'après Dammer (Handbuch der Anorgauischen Chemie) le produit vert contient un excès de cyanure de baryum et répond à la formule : $Pt^5(CN)^{22}Ba^6,22H^2O$.

Etant donnée cette formule, nous avons cru devoir rechercher si la propriété d'être ou non fluorescent correspondait à une différence dans la formule du sel.

Dans ce but nous avons fait les dosages suivants :

	Ba.	Pt.
a) Produit fluorescent de premier jet....	27.1 %	»
b) Produit fluorescent recristallisé.....	26.9	38.1 %
c) Produit non fluorescent.....	26.9	39.1
d) Produit fluorescent commercial.....	27.1	»
$Pt(CN)^4Ba,4H^2O$	27.0	38.3
$Pt^5(CN)^{22}Ba^6,22H^2O$.....	29.8	35.6

Il résulte de ces analyses que l'on se trouve en présence de deux variétés du même sel et que la formule : $Pt^5(CN)^{22}Ba^6,22H^2O$ est à rejeter.

Dépense d'énergie. — Un compteur placé aux bornes de notre transformateur nous a indiqué une dépense de 15 kilowattheures par kilogramme de platinocyanure. C'est peu relativement à la valeur du produit et aux conditions actuelles de sa préparation.

Cette évaluation est d'ailleurs un maximum bien supérieur à la

dépense réelle en raison du mauvais rendement de notre transformateur et de l'absorption de l'énergie dans notre rhéostat de réglage.

A titre d'indication, la dépense évaluée d'après les valeurs mesurées à l'ampéremètre et au voltmètre est au maximum de 8 kilowattheures par kilogramme de platinocyanure.

(École de physique et de chimie industrielles, laboratoire d'électrochimie.)

N° 247. — Sur les dérivés mononitrés du p.-aminophénol; par MM. Frédéric REVERDIN et Auguste DRESEL.

Les deux *mononitro-p.-aminophénols* théoriquement possibles :

sont connus et ont été décrits par plusieurs auteurs (voir *Beilstein, Handbuch der Org. Chem.*, t. **2**, p. 732), mais on trouve en outre dans la bibliographie chimique la mention d'un troisième dérivé mononitré du p.-aminophénol dont les propriétés ne s'accordent pas avec celles des deux précédents. Il aurait été obtenu par Hübner, Morse et Güssefeldt (1) en partant d'un monobenzoyl-p.-aminophénol $OH.C^6H^4.NHC^7H^5O$, mais les auteurs n'ont pas pu en déterminer la constitution.

Il nous a paru intéressant dans ces circonstances; de répéter les expériences de H. M. et G. qui paraissaient être en contradiction avec les autres observations; on trouvera ailleurs (2) le détail des recherches que nous avons faites à ce sujet et dont nous ne donnons ici qu'un résumé.

En cherchant à préparer le monobenzoyl-p.-aminophénol d'après les indications des auteurs cités, nous avons toujours obtenu, comme produit principal, le *dibenzoyl-p.-aminophénol*

$$C^7H^5O^2-C^6H^4-NH.OC^7H^5.$$

et celui-ci présente les caractères indiqués pour le dérivé soi-disant *monobenzoylé*, sauf que son point de fusion est à 233-234° au lieu de 227°,5. D'autre part le *monobenzoyl-p.-aminophénol* $OH.C^6H^4.NHC^7H^5O$ déjà décrit par A. W. Smith et pour lequel nous avons trouvé F. 214 à 215° (S. 205-207°) se décompose

(1) *Lieb. Ann. Ch.*, t. **210**, p. 378.
(2) *Arch. des Sc. phys. et nat.*, 1901, t. **12**, p. 433.

lorsqu'on le soumet à la nitration en suivant les conditions indiquées par Hübner.

D'après cet auteur on obtiendrait en nitrant son soi-disant monobenzoyl-p.-aminophénol, un produit qui serait entièrement saponifié par ébullition avec le carbonate de soude pour fournir du m.-nitrobenzoate de soude et le sel de soude d'un mononitro-p.-aminophénol. En nitrant dans les mêmes conditions le dibenzoyl-p.-aminophénol nous avons obtenu un produit qui est constitué par un mélange de dérivés mono et dinitrés et nous avons constaté que la saponification au carbonate de soude n'est que partielle (saponification en OH seulement).

En chauffant au bain-marie le produit de la nitration avec de l'acide sulfurique concentré, on le saponifie complètement. Lorsqu'on nitre le dibenzoyl-p.-aminophénol en l'introduisant dans de l'acide nitrique de D = 1.52 de manière que la température ne dépasse pas 25°, puis chauffant au bain-marie et coulant sur la glace, on obtient un produit qui après plusieurs cristallisations dans l'acide acétique fond à 229°.

0gr,1273 de subst. ont donné : N, 16cc,9 (25°, 726 mm.) — soit en centièmes, calculé pour $C^{20}H^{11}O^{11}N^5$: N, 14.08 0/0 — trouvé : N, 14.13.

Ce composé saponifié au moyen de l'acide sulfurique nous a donné un *dinitro-p.-aminophénol* qui cristallise dans l'eau et dans le benzène en belles aiguilles rouges à reflet vert **F. 230-231°**.

0gr,1533 de subst. ont donné : N, 29cc,4 (22°, 730 mm.) 0gr,1052 de subst. ont donné : N, 20cc,2 (21°, 732 mm.) — soit en centièmes, calculé pour $C^6H^5O^5N^3$: N, 21.10 0/0 — trouvé : N, 20.81 21.03.

Ce produit dont nous n'avons pas encore déterminé la constitution mais dont nous poursuivons l'étude fournit un *dérivé acétyle* cristallisé en aiguilles jaunes et brillantes **F. 182°**, qui est soluble dans le carbonate de soude et correspond à la formule :

$$C^6H^2(NO^2)^2OH.NHC^2H^3O;$$

l'acide chlorhydrique le saponifie facilement.

0gr,1048 de subst. ont donné : N, 17cc,1 (21°, 727 mm.) — soit en centièmes, calculé pour $C^8H^7O^6N^3$: N, 17.42 0/0 — trouvé : N 17.74.

Le produit fusible à 229° obtenu par nitration du dibenzoyl-p.-aminophénol est donc un *dinitrodibenzoyl-p.-aminodinitrophénol*

$$C^6H^2(NO^2)^2OC^7H^4ONO^2.NHC^7H^4ONO^2.$$

Les propriétés de notre produit, sauf le point de fusion un peu

plus élevé (229° au lieu de 225°) correspondent à celles de la substance décrite par Hübner qui a pu être constituée par un mélange de dérivés plus ou moins nitrés.

Si l'on emploie pour la nitration, de l'acide nitrique de D = 1.48 et qu'on maintienne la température de 0 à 10° il se forme un composé cristallisant dans l'acide acétique en deux modifications (cristaux durs jaune brun et aiguilles jaune pâle, feutrées) fusibles toutes deux à 147°.

0gr,1418 de subst. ont donné : N, 10cc,4 (21°, 724 mm.) — soit en centièmes, calculé pour $C^{20}H^{14}O^5N^2$ N, 7.73 0/0 — trouvé : N, 7.94.

Il fournit par saponification au moyen de l'acide sulfurique, d'une part de l'acide benzoïque et d'autre part du *m.-nitro-p.-aminophénol* qui fond à l'état pur à 154° (Friedländer et Zeitlin 135-136° ; Hähle 148°).

Le produit nitré ci-dessus, de F. 147° correspond donc à la formule :

$$\underset{(1)}{C^6H^3}.\underset{(3)}{OC^7H^5O}.\underset{(4)}{NO^2}.NHC^2H^3O.$$

A la suite de ces recherches nous pensons qu'il convient de supprimer de la bibliographie chimique :

1° Le soi-disant monobenzoyl-p.-aminophénol de F. 227°,5 de Hübner (1) en conservant seulement celui qui a été décrit par Smith et pour lequel nous avons trouvé un point de fusion plus élevé, soit 214-215°.

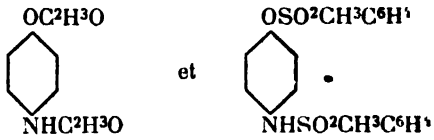
2° Le m.-nitrobenzoyl-p.-aminonitrophénol (2) de F. 228° qui a été très probablement confondu avec le dinitrodibenzoyl-p.-aminodinitrophénol.

3° Le soi-disant p.-aminonitrophénol (déjà marqué d'un point d'interrogation dans le *Beilstein*, t. 2, p. 732) cristallisent dans l'eau en aiguilles incolores F. 183° et anhydre en aiguilles jaunes, F. 206°. Ce produit doit être un autre composé.

Pour préparer directement les dérivés nitrés du p.-aminophénol, il est préférable, tout au moins lorsqu'on opère avec de l'acide nitrique seul, de prendre comme produits de départ des composés dans lesquels l'hydroxyle et l'amino sont tous deux préservés. Nous avons dit précédemment que la nitration du benzoyl-p.-aminophénol de la formule $OHC^6H^4.NHC^7H^5O$ ne conduisait pas à un bon résultat, dans les conditions où nous l'avons essayée ; nous avons encore constaté qu'il en était de même du dérivé acétylé

(1) *Beilstein Handb. der org. Chem.*, t. 2, p. 1177.
(2) *Idem*, t. 2, p. 1232.

correspondant ainsi que de l'éther toluène-sulfonique du p.-amino-phénol. Nous avons obtenu en revanche les produits désirés en partant des dérivés suivants :



Nous pouvons confirmer, pour ce qui concerne le premier, les observations de Hähle qui a obtenu par nitration puis saponification le m.-nitro-p.-aminophénol, en ajoutant toutefois que nous avons trouvé pour le produit complètement purifié le F. 154°. En outre nous avons constaté que la saponification du nitrodiacétylaminophénol peut être opérée en deux phases.

En laissant digérer à froid le produit nitré avec de la lessive de soude à 40 0/0 ou de l'acide sulfurique concentré, on obtient principalement un produit saponifié à l'hydroxyle seulement et qui cristallise dans l'eau bouillante en aiguilles jaune brunâtre F. 215°. Ce produit a été identifié avec le *dérivé acétylé en NH² du m.-nitro-p.-aminophénol.*

En nitrant le diacétyl-p.-aminophénol avec de l'acide nitrique D = 1.52 nous avons aussi obtenu un produit qui nous a fourni par saponification le *dinitro-p.-aminophénol* F. 230-231°.

Enfin, nous avons préparé dans le but de le soumettre à la nitration l'*éther toluène-p.-sulfonique de la toluène-p.-sulfone-phényl-p.oxamide* qui cristallise dans le benzène en aiguilles blanches F. 169°.

0gr,1758 de subst. ont donné : 0gr,2058 $BaSO^4$: 0gr,02826 S — 0gr,3037 de subst, ont donné : N, 10 cc. (16°, 728 mm.) — soit centièmes, calculé pour $C^{20}H^{19}O^5NS^2$: S, 15.35 0/0 ; N, 3.35 — trouvé : S, 16.07 ; N, 3.66.

Cette combinaison fournit un *dérivé acétylé* en aiguilles prismatiques jaunes et feutrées, F. 150-152°.

0gr,2546 de subst. ont donné : N, 7cc,9 (19°, 717 mm.) — soit centièmes, calculé pour $C^{22}H^{21}O^6NS^2$: N, 3.05 0/0 — trouvé N, 3.40.

En introduisant une partie du produit ci-dessus dans deux parties d'acide nitrique de D = 1.48 et maintenant la température entre 10° et 15°, on obtient un composé fusible à 139°, cristallisé en prismes brillants, jaune brun et correspondant à la formule

$$C^6H^3.OSO^2CH^3C^6H^4.NO^2.NHSO^2CH^3C^6H^4.$$
(1) (3) (4)

0gr,1926 de subst. ont donné : N, 11cc,1 (15°, 730 mm.), 0gr,2084 de subst. ont donné : N, 11cc,5 (19°, 730 mm.) — soit en centièmes, calculé pour $C^{20}H^{18}O^7N^2S^2$: N, 6.06 0/0 — trouvé : N, 6.47 ; 6.23 0/0.

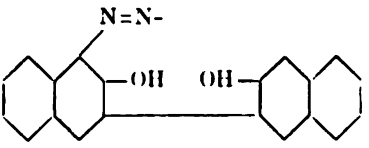
Il fournit en effet par saponification au moyen de l'acide sulfurique en le chauffant au bain-marie le *m.-nitro-p.-aminophénol*, F. 154°.

N° 248. — Recherches sur quelques dérivés azoïques des dinaphtols ββ et αα ; par M. M.-Emm. POZZI-ESCOT.

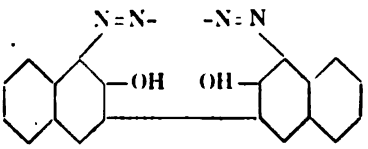
Les dérivés des di-naphtols étant actuellement encore mal connus j'ai cru qu'il y aurait quelque intérêt a en effectuer l'étude ; je me propose de publier quelques travaux sur ce sujet ; la présente note sera consacrée à l'étude des dérivés azoïques.

La nuance d'un dérivé azoïque étant généralement fonction du poids de sa molécule, j'ai pensé que les dérivés des ββ-di-naphtol surpasseraient peut-être en éclat et en variété de nuance, ceux du β-naphtol ; d'autre part il est généralement admis que la liaison des deux noyaux naphtoliques dans le ββ-di-naphtol a lieu en 1.-1, de sorte que si l'on admet que les propriétés du β-naphtol subsistent encore dans le ββ-dinaphtol, ce dernier ne devrait pas pouvoir donner de dérivés azoïques stables ; la liaison azoïque dans le β-naphtol, n'était stable qu'en α.

Le ββ-di-naphtol ayant servi à ces recherches a été obtenu par oxydation du β-naphtol en solution aqueuse bouillante par le perchlorure de fer, puis cristallisé dans le toluène ; on l'obtient ainsi en feuillets brillants, fondant à 216°, solubles dans les alcalis caustiques. Il se copule facilement avec les dérivés diazoïques en donnant lieu à deux sortes de dérivés, suivant que la copulation a lieu avec une ou avec deux molécules de diazoïque ; les dérivés obtenus correspondent vraisemblablement aux deux formules suivantes :



et



J'ai obtenu toute une série de dérivés de ces deux types, j'en citerai seulement quelques-uns :

I. — *3.3-dinaphtol* β-*azo-azo-benzène-1.1*

$C^6H^5-N^2-C^{20}H^{12}O^2-N^2-C^6H^5$.

S'obtient par copulation d'une molécule de ββ-di-naphtol dissous dans un alcali avec deux molécules de diazobenzène. C'est un colorant orangé, insoluble dans l'eau, soluble en orangé dans l'alcool fort et en rouge cerise dans l'acide sulfurique.

II. — *3.3-dinaphtol* β-*azo-p.-nitraniline-1*

$C^{20}H^{13}O^2-N^2-C^6H^4-NO^2$.

Colorant rouge très légèrement soluble dans l'eau ; obtenu par copulation d'une molécule de ββ-di-naphtol et d'une molécule de p.-nitraniline diazotée. Soluble dans l'alcool avec une coloration rouge orangée et un brun rouge dans l'acide sulfurique. On remarquera la différence considérable de coloration entre ce dérivé et le dérivé correspondant du β-naphtol.

III. — *3.3-dinaphtol* β-*azo-azo-p.-nitraniline-1.1*

$NO^2-C^6H^4-N^2-C^{20}H^{12}O^2-N^2-C^6H^4-NO^2$.

C'est un colorant orangé, comme le précédent, très faiblement soluble dans l'eau, obtenu par copulation d'une molécule de ββ-dinaphtol et de deux molécules de p.-nitraniline diazotée. Il teint la laine en orangé vif ; il est soluble en orangé dans l'alcool et en brun dans l'acide sulfurique.

IV. — *3.3-dinaphtol* β-*azo*-β-*naphtylamine-1*

$C^{20}H^{13}O^2-N^2-C^{10}H^7$.

Colorant violacé, insoluble dans l'eau ; s'obtient par copulation d'une molécule de β-naphtylamine diazotée avec une molécule de ββ-di-naphtol ; soluble en violet dans l'acide sulfurique. Son dérivé sulfoné teint la laine en brun rouge.

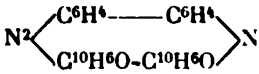
V. — *3.3-dinaphtol* β-*azo-azo*-β-*naphtylamine-1.1*

$C^{10}H^7-N^2-C^{20}H^{12}O^2-N^2-C^{10}H^7$.

S'obtient par copulation de deux molécules de β-naphtylamine diazotée avec une molécule de ββ-di-naphtol. Colorant rouge assez

vif, insoluble dans l'eau, soluble en rouge carmin dans l'alcool; soluble en bleu dans l'acide sulfurique.

VI. — *3.3-dinaphtol* ββ*-azo-azo-benzidine-1.1*



S'obtient par copulation de une molécule de benzidine diazotée dans ses deux amidogènes et d'une molécule de ββ-dinaphtol. Colorant rouge brun, insoluble dans l'eau; soluble en gris vert dans l'acide sulfurique.

VII. — *3.3-dinaphtol* ββ*-azo-anisidine.*

S'obtient par copulation d'une molécule de ββ-dinaphtol avec une molécule d'anisidine diazotée avec une demi-molécule de nitrite de soude: colorant brun, insoluble dans l'eau; soluble en brun dans l'acide sulfurique.

DÉRIVÉS DE L'αα-DINAPHTOL.

L'αα-di-naphtol fournit comme son isomère le ββ-di-naphtol, une série de colorants azoïques intéressants; mais dans ce cas l'existence de dérivés azoïques ne nous donne aucune indication précise sur la position de la liaison des deux noyaux naphtoliques; nous savons seulement qu'elle ne peut être qu'en **2** ou en **3**; la position **4** étant selon toutes probabilités celle que vient occuper le groupement azoïque. On peut supposer que l'existence de la double liaison, ne détruit pas le caractère de naphtol des deux noyaux; c'est là une hypothèse qui sera vérifiée ultérieurement.

L'αα-di-naphtol ayant servi à ces recherches a été obtenu en oxydant avec soin de l'α-naphtol par du perchlorure de fer; en solution aqueuse; le di-naphtol qui se forme dans ces conditions est moins pur que celui obtenu avec le β-naphtol. On le purifie en le dissolvant dans l'alcool et en versant avec soin la solution alcoolique dans un grand excès de solution bouillante de perchlorure de fer. Il se précipite une poudre bleue, fondant à 300°, qu'on lave avec soin à l'eau bouillante.

L'αα-di-naphtol ainsi obtenu se dissout difficilement dans les solutions alcalines aqueuses; beaucoup mieux, avec une couleur verte dans une solution alcoolique alcaline, on le précipite de cette solution filtrée par addition d'un excès d'acide.

Comme dans le cas du ββ-di-naphtol, on peut obtenir deux sor-

tes de dérivés qui correspondent aux mêmes formules générales.

J'ai obtenu comme dans le cas du 2.2-di-naphtol, toute une série de dérivés, insolubles dans l'eau, solubles dans les acides forts et dans la plupart des solvants organiques : alcool, benzène, xylène ; j'en citerai seulement quelques-uns.

I. — *3₁.3₁-dinaphtol αα-azobenzène-4*

$C^6H^5-N^2-C^{20}H^{13}O^2$.

S'obtient par copulation d'une molécule d'αα-di-naphtol et d'une molécule de diazobenzène. Colorant rouge terne ; soluble en orangé dans l'alcool et en gris dans l'acide sulfurique ; insoluble dans l'eau.

II. — *3₁.3-dinaphtol αα-azo-azo-benzène-4.4*

$C^6H^5-N^2-C^{20}H^{12}O^2-N^2-C^6H^5$.

Colorant rouge, soluble en rouge orangé dans l'alcool ; obtenu par copulation d'une molécule de α-di-naphtol et de deux molécules d'azo-benzène. Soluble en rouge vineux dans l'acide sulfurique insoluble dans l'eau.

III. — *3₁.3-dinaphtol αα-azo-métatoluidine-4*

$CH^3-C^6H^4-N^2-C^{20}H^{13}O^2$.

S'obtient par copulation d'une molécule d'αα-di-naphtol avec une molécule de m.-diazo-toluidine. Colorant brun rouge, soluble en orangé rouge dans l'alcool, en orangé assez vif dans l'acide sulfurique. Insoluble dans l'eau.

IV. — *3₁.3-dinaphtol αα-azo-azo-m.-toluidine-4.4*

$CH^3-C^6H^4-N^2-C^{20}H^{12}O^2-N^2-C^6H^4-CH^3$.

Colorant rouge, moins foncé que le précédent. Obtenu par copulation d'une molécule d'α-di-naphtol et de deux molécules de diazo-m.-toluidine. Soluble en orangé dans l'alcool, en rouge vineux dans l'acide sulfurique ; insoluble dans l'eau.

V. — *3₁.3-dinaphtol αα-azo-azo-p.-nitraniline⁴4-4*

$NO^2-C^6H^4-N^2-C^{20}H^{12}O^{21}-N^2-C^6H^4-NO^2$.

Colorant rouge foncé, obtenu par copulation de deux molécules de p.-nitraniline avec une molécule d'αα-di-naphtol. Soluble en

jaune orangé dans l'alcool, en vert gris dans l'acide sulfurique; insoluble dans l'eau.

VI. — *3₁.3₁-dinaphtol αα-azo-benzidine-4*

$NH^2\text{-}C^6H^4\text{-}C^6H^4\text{-}N^2\text{-}C^{20}H^{13}O^2$.

Colorant violacé, soluble en pourpre dans l'alcool et en bleu vert dans l'acide sulfurique. Insoluble dans l'eau.

VII. — *3₁.3₁-dinaphtol αα-azo-azo-β-naphtylamine-4.4*

$C^{10}H^7\text{-}N^2\text{-}C^{20}H^{12}O^2\text{-}N^2\text{-}C^{10}H^7$.

Colorant rouge, soluble en rouge vif dans un mélange d'alcool et de xylène et en bleu dans l'acide sulfurique; insoluble dans l'eau.

Remarque. — Les colorants de l'αα-di-naphtol sont plus foncés que ceux de l'α-naphtol, mais conduisent à des nuances moins vives. Etant complètement insolubles ils peuvent servir en impression directe.

(Laboratoire de recherches chimiques, Institut scientifique et industriel de Malzéville, Nancy.)

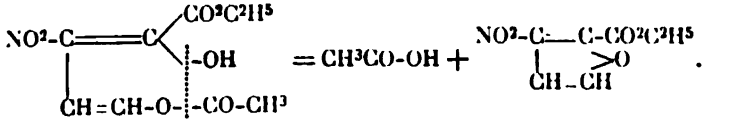
N° 249. — Sur la nitration du pyromucate d'éthyle. Acide nitropyromucique; par M. R. MARQUIS.

I. — Nitropyromucate d'éthyle $C^4H^2O{<}^{NO^2}_{CO^2C^2H^5}$.

Le pyromucate d'éthyle a été nitré, suivant le procédé déjà indiqué pour le furfurane (1), au moyen d'un mélange d'anhydride acétique et d'acide nitrique fumant.

Le produit de cette nitration est une huile que la pyridine transforme en nitropyromucate d'éthyle cristallisé. La formation de cette huile est analogue à celle de la nitroacétine succinique (2) à partir du furfurane.

Le schéma suivant rend compte de sa constitution et de sa transformation en nitropyromucate d'éthyle :



(1) Ce *Bulletin*, t. **29**, p. 275.
(2) *Ibid.*, t. **29**, p. 390.

Voici le détail d'une nitration :

On mélange d'abord à froid (— 5° environ), et en agitant soigneusement, 125 gr. d'acide nitrique ($d = 1{,}51$) avec 200 gr. d'anhydride acétique, en faisant tomber goutte à goutte l'acide dans l'anhydride.

On a, d'autre part, préparé une solution de 50 gr. de pyromucate d'éthyle dans 75 gr. d'anhydride acétique. On fait tomber goutte à goutte cette solution dans le mélange nitrant en agitant constamment et ayant soin que la température ne s'élève pas au-dessus de — 5°. Ceci terminé, on verse le tout sur de la glace pilée. Le dérivé nitré intermédiaire se précipite immédiatement sous forme d'une huile jaune, dense, dont le poids, brut, est d'environ 80 gr. et qui peut être décantée et transformée sans autre purification en nitropyromucate. La liqueur aqueuse contient encore une vingtaine de grammes de ce dérivé nitré liquide ; on les extrait à l'éther et on les retrouve par distillation de la solution éthérée, préalablement séchée sur du sulfate de sodium.

Le dérivé nitré liquide est additionné de son volume environ de pyridine. Au bout de quelques minutes, la liqueur s'échauffe spontanément et brunit. On la verse alors dans l'eau froide. Le nitropyromucate d'éthyle se sépare immédiatement en paillettes cristallines agglomérées sous forme de grumeaux. On l'essore sur un entonnoir de Buchner et on le lave à fond à l'eau froide.

On le purifie par deux cristallisations successives dans l'alcool, en ayant soin, la première fois, de décolorer la solution bouillante par du noir animal. Le rendement en produit pur est de 65 0 0 du rendement théorique.

Le nitropyromucate d'éthyle cristallise en larges tables d'un blanc jaunâtre, fusibles à 101° ; solubles dans l'alcool bouillant, très peu solubles dans l'alcool froid, peu solubles dans l'éther et le benzène, très peu solubles dans l'eau bouillante.

Analyse. — Trouvé : C, 45.48 ; H, 3,91 ; N, 7.64 — calculé : C, 45.40 ; H, 3.78 ; N, 7.56.

Le nitropyromucate d'éthyle est peu stable vis-à-vis des alcalis, ceux-ci le dissolvent lentement à froid, plus rapidement à chaud en donnant une solution rouge dans laquelle on décèle aisément la présence d'un azotite alcalin.

Il est au contraire d'une stabilité remarquable vis-à-vis des acides.

L'acide sulfurique concentré le dissout et l'eau le reprécipite inaltéré de cette solution. L'acide nitrique à 36° B. le dissout à l'ébullition sans provoquer d'oxydation sensible.

Il est intéressant de remarquer que cette stabilité coïncide avec la présence, sur le noyau furfuranique, de deux groupements fortement négatifs : NO^2 et $CO^2C^2H^5$.

II. — Acide nitropyromucique $C^4H^2O<^{NO^2}_{CO^2H}$.

Le nitropyromucate d'éthyle peut être saponifié par l'eau seule à 180°, mais le procédé le plus commode consiste à l'hydrolyser par l'acide sulfurique bouillant. On emploie un mélange, à volumes égaux, d'acide sulfurique à 66° B. et d'eau, mélange qui bout vers 150° à la pression ordinaire.

On doit arrêter l'ébullition aussitôt que le nitropyromucate d'éthyle est dissous, afin de ne pas altérer l'acide nitropyromucique par un contact trop prolongé avec l'acide sulfurique bouillant. Après refroidissement, on étend d'eau et l'on extrait l'acide nitré par agitation avec de l'éther. La solution éthérée est ensuite distillée au bain-marie et l'acide brut résiduel est purifié par une cristallisation dans l'eau bouillante. Le rendement de cette opération est sensiblement théorique.

L'acide nitropyromucique cristallise de sa solution aqueuse bouillante en fines aiguilles jaunes fondant à 185° (corr.). Par évaporation lente d'une solution aqueuse saturée à froid, il cristallise en petits prismes bien formés. Il est soluble dans l'eau bouillante, peu soluble dans l'eau froide, extrêmement soluble dans l'éther, très peu soluble dans le benzène, insoluble dans le chloroforme.

Analyse. — Trouvé : N, 9.25 — calculé : 8.91.

Cet acide est identique avec celui déjà obtenu par Klinkhardt (1), Priebs (2), et H. B. Hill et Palmer (3), récemment étudié par H. B. Hill et R. White (4). Je me suis assuré de cette identité par la comparaison du point de fusion de mon acide avec celui d'un échantillon préparé par le procédé de Priebs. Ces points de fusion étaient identiques ; le mélange des deux acides fondait aussi au même point. La même comparaison effectuée avec les éthers éthyliques des deux acides a donné les mêmes résultats.

J'ai préparé quelques dérivés nouveaux de l'acide nitropyromucique.

(1) *Journ. f. prakt. Ch.*, t. **25**, p. 41.
(2) *D. ch. G.*, t. **18**, p. 1363.
(3) *Am. chem. Journ.*, t. **10**, p. 380.
(4) *Ibid.*, t. **27**, p. 193.

Nitropyromucate de méthyle $C^4H^2O<^{NO^2}_{CO^2CH^3}$.

On peut le préparer soit en éthérifiant l'acide nitropyromucique par la méthode de M. E. Fischer, soit par nitration du pyromucate de méthyle. Cette dernière opération est en tous points semblable à la nitration de l'éther éthylique.

Le nitropyromucate de méthyle cristallise en lamelles jaune très pâle fondant à 78°,5. Il est notablement plus soluble dans l'alcool que l'éther éthylique.

Analyse. — Trouvé : N, 8.30 — calculé : 8.13.

Chlorure de nitropyromucyle $C^4H^2O<^{NO^2}_{COCl}$.

Pour l'obtenir, on mélange, dans un petit ballon, des quantités équimoléculaires d'acide nitropyromucique et de perchlorure de phosphore. On amorce la réaction en chauffant au bain-marie. Lorsqu'elle est terminée, on distille l'oxychlorure de phosphore au bain-marie dans le vide. Le résidu huileux cristallise peu à peu. On le reprend par du chloroforme, qui laisse indissous un peu d'acide non attaqué, et l'on évapore la solution dans le vide sec.

Le chlorure de nitropyromucyle cristallise en lamelles, grasses au toucher, fondant à 38°. Il est très soluble dans le chloroforme et dans l'éther, insoluble dans l'éther de pétrole. L'eau froide le décompose assez lentement.

Analyse. — Trouvé : Cl, 19.84 — calculé : 20.22.

Amide nitropyromucique $C^4H^2O<^{NO^2}_{CO\text{-}NH^2}$.

On dirige un courant de gaz ammoniac sec dans la solution éthérée du chlorure.

Le précipité qui se forme est lavé avec très peu d'eau froide pour enlever le chlorure d'ammonium, puis cristallisé dans l'alcool bouillant.

L'amide nitropyromucique se dépose par refroidissement en aiguilles blanches, soyeuses, fondant à 161°. Elle est soluble dans l'alcool bouillant, peu soluble dans l'alcool froid, très peu soluble dans l'eau et dans l'éther.

Analyse. — Trouvé : C, 38.69; H, 2.70 — calculé : C, 38.71, H, 2.56.

Anilide nitropyromucique $C^4H^2O<^{NO^2}_{CONHC^6H^5}$.

On la prépare en ajoutant goutte à goutte la quantité calculée d'aniline à la solution, bien refroidie, du chlorure dans l'éther anhydre. Il se forme un abondant précipité jaune qui, après essorage et dessiccation, est lavé à l'eau froide pour enlever le chlorhydrate d'aniline.

On le fait ensuite cristalliser dans l'alcool bouillant.

L'aniline nitropyromucique forme des aiguilles jaune citron fusibles à 180°. Elle est médiocrement soluble dans l'alcool bouillant, très peu soluble dans l'alcool froid, presque insoluble dans l'éther, insoluble dans l'eau.

Analyse. — Trouvé : C, 56.73 ; H, 3.58 — calculé : C, 56.89 ; H, 3.44.

Paratoluide nitropyromucique $C^4H^2O<^{NO^2}_{CO\text{-}NHC^6H^4\text{-}CH^3}$.

Elle s'obtient comme l'anilide et cristallise dans l'alcool bouillant en prismes jaunes fondant à 162°. Elle est un peu plus soluble dans l'alcool que l'anilide.

Analyse. — Trouvé : N, 11.46 — calculé : 11.38.

Oxydation de l'acide nitropyromucique et du pyromucate d'éthyle.

J'ai effectué l'oxydation de l'acide nitropyromucique dans le but de déterminer sa constitution. Lorsqu'on emploie, pour cette opération, les agents usuels, permanganate de potasse, acide chromique, acide nitrique, on constate que la molécule est complètement brûlée, quelque soin que l'on prenne de modérer l'action de l'oxydant.

On obtient des résultats meilleurs en employant le bioxyde de sodium, mais on éprouve une autre difficulté qui provient de l'altération rapide de l'acide nitropyromucique par les alcalis.

J'ai tourné cette difficulté en employant, au lieu de l'acide, l'éther nitropyromucique, très peu soluble dans l'eau et par suite moins altéré par la soude. Il est saponifié peu à peu et oxydé à mesure.

L'opération est conduite en délayant 5 gr. de nitropyromucate d'éthyle dans 100 cc. d'eau environ et ajoutant du bioxyde de sodium par portions de 1 à 2 gr. On laisse la liqueur s'échauffer un peu, en réglant la température de façon à éviter qu'elle se colore en rouge foncé. Lorsque tout l'éther est dissous, on étend d'eau et

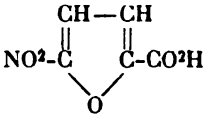
l'on sursature par l'acide chlorhydrique. Il se dégage des vapeurs nitreuses, décelant la présence d'*azotite alcalin*. On épuise trois ou quatre fois à l'éther, on réunit les extraits et l'on distille le solvant. Le résidu est cristallisé dans l'eau bouillante.

L'acide ainsi formé est très peu soluble dans l'eau froide, il cristallise dans l'eau bouillante en aiguilles blanches qui se sublime vers 200°. Son analyse et celle de son sel d'argent, ce dernier insoluble dans l'eau et explosant quand on le chauffe, ont permis de l'identifier avec l'*acide fumarique*.

L'oxydation de l'acide nitropyromucique, dans les conditions indiquées, donne donc de l'acide azoteux et de l'acide fumarique.

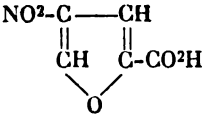
N° 250. — Sur la constitution de l'acide nitropyromucique, par M. R. MARQUIS.

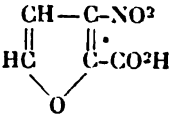
MM. Hill et Withe (1) considèrent l'acide nitropyromucique comme un acide δ-nitré :



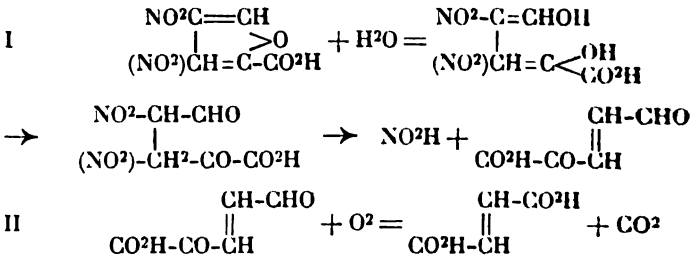
Les résultats de l'oxydation, décrits dans le mémoire précédent, ne permettent pas d'adopter cette conclusion.

En effet, la formation d'acide fumarique ne peut s'interpréter qu'en admettant une des deux constitutions suivantes :



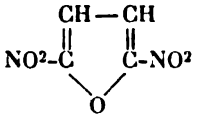


Le schéma qui représente l'oxydation est alors le suivant :

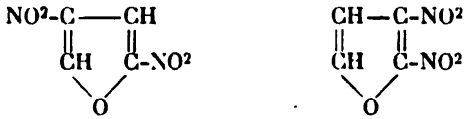


(1) *Am. chem. Journ.*, t. **27**, p. 193.

D'autre part, les savants américains ont montré que, en traitant l'acide nitropyromucique par un mélange d'acides nitrique et sulfurique, on obtenait un dinitrofurfurane. Faisant l'hypothèse, légitime d'ailleurs, que dans cette réaction le groupe NO^2 remplaçait le carboxyle, ils ont déduit pour le dérivé dinitré la constitution d'un αα-dinitrofurfurane :



J'ai refait cette réaction, et j'ai pu constater que le dinitrofurfurane formé était identique à celui que j'avais obtenu par nitration directe du β-nitrofurfurane (1). Ici, aucune discussion possible, le dinitré contient certainement un groupe NO^2 en β ; et si nous admettons, ce qui est très vraisemblable que NO^2 a remplacé CO^2H, nous avons pour ce dinitré les deux constitutions possibles :



et nous sommes obligés, du même coup, de conclure que l'acide nitré d'où il dérive avait son groupe NO^2 en β ou en γ.

Voici donc un ensemble de faits très concordants, duquel il est impossible de déduire pour l'acide nitropyromucique, d'autre constitution que l'une ou l'autre de celles déjà écrites et que je répète ici :

Quant à choisir entre ces deux constitutions, cela est actuellement impossible.

Aucun fait expérimental ne nous permet la plus légère hypothèse à cet égard. Les recherches dans cette voie sont d'ailleurs rendues très difficiles par la grande fragilité du noyau furfuranique, qui ne permet pas d'effectuer des substitutions comme on le fait dans le benzène.

(1) Ce *Bulletin*, t. **29**, p. 277.

N° 251. — Sur la réduction du nitropyromucate d'éthyle. Dérivés de l'acide aminopyromucique; β-acétylfurfuranamine; par **M. R. MARQUIS.**

I. — Aminopyromucate d'éthyle $C^4H^2O<\begin{matrix}NH^2\\CO^2C^2H^5\end{matrix}$.

L'acide nitropyromucique a déjà été l'objet d'une tentative de réduction de la part de Klinkhardt (1). Ce chimiste opérait au moyen d'étain et d'acide chlorhydrique et n'a obtenu que des produits de décomposition : acide succinique, acide carbonique et ammoniaque.

J'ai opéré la réduction du nitropyromucate d'éthyle au moyen de l'amalgame d'aluminium ; celui-ci était préparé par le procédé de Wislicenus et Kauffmann (2).

30 gr. de nitropyromucate d'éthyle sont dissous dans un mélange de 150 cc. d'alcool à 96 p. 100 et de 500 cc. d'éther. On ajoute 10 gr. d'aluminium amalgamé. La réduction commence aussitôt, le liquide tend à s'échauffer notablement ; on combat cet échauffement, que l'expérience a montré être nuisible au rendement, en plongeant le ballon dans l'eau froide. Au bout de 12 heures environ la réduction est terminée. On sépare alors l'alumine formée en filtrant à la trompe, on la lave deux ou trois fois à l'éther et l'on distille au bain-marie les solutions éthérées. Le résidu cristallise par refroidissement.

On purifie le produit par quelques cristallisations dans un mélange de 3 vol. de benzène et 1 vol. d'alcool à 96 0/0.

La forme de l'aluminium employé dans cette opération n'est pas indifférente au rendement. J'ai essayé successivement l'aluminium en grains, en tournures et en feuilles. Le meilleur résultat a été obtenu avec des feuilles d'aluminium de $0^m,5$ environ d'épaisseur découpées en lanières de 2 mm. - 3 mm. de largeur et 35 mm. - 40 mm. de longueur.

Néanmoins, le rendement n'a jamais dépassé 52 0/0 du rendement théorique.

Cela doit être attribué au fait que l'alumine absorbe et retient énergiquement une partie du nitropyromucate d'éthyle mis en réaction ; elle est, et reste après les lavages, fortement colorée en rouge. D'autre part, bien que j'aie ajouté la quantité d'amalgame

(1) *Journ. f. prakt. Ch.*, t. 25, p. 41.
(2) *D. ch. G.*, t. 28, p. 1323.

à peu près nécessaire (10 gr. au lieu de 9 gr.), j'en ai retrouvé environ la moitié non attaquée, ce qui prouve bien que la moitié seulement de l'éther nitré a été réduite.

L'aminopyromucate d'éthyle cristallise en petits prismes blancs fusibles à 95°. Il est assez soluble dans l'eau bouillante, très peu soluble dans l'eau froide, soluble dans tous les solvants organiques usuels, la ligroïne exceptée. Il est cependant peu soluble dans le benzène froid.

Analyse. — Trouvé : C, 54.21 ; H, 5.80 ; N, 9.01 — calculé : C, 54.19 ; H, 5.80 ; N, 9.03.

L'aminopyromucate d'éthyle, au contraire du nitropyromucate, est un composé fort peu stable. Aussi ne suis-je pas arrivé à le saponifier et à obtenir l'acide correspondant.

Les alcalis et les acides en séparent immédiatement de l'ammoniaque, aussi bien en solution alcoolique qu'en solution aqueuse. Lorsqu'on le chauffe avec de l'eau vers 150° il est complètement résinifié, même quand on ajoute, pour maintenir la liqueur neutre, soit du carbonate de baryte, soit de la pyridine.

L'ammoniaque aqueuse ou alcoolique détruit également l'aminopyromucate d'éthyle ; à froid il se produit une coloration bleue assez intense ; si l'on chauffe à 100° en tubes scellés, on résinifie complètement l'éther aminé.

J'ai essayé alors de méthyler ce dernier dans l'espoir d'obtenir un composé un peu plus stable. Je n'y suis pas parvenu. L'action de l'iodure de méthyle sur l'éther aminé est nulle à froid, à 100°, on n'obtient qu'une résine rouge de laquelle aucun composé défini n'a pu être extrait. Avec le sulfate diméthylique, la réaction est du même ordre ; nulle à froid, elle se fait brusquement quand on chauffe au bain-marie et produit une résine noire.

Il est intéressant de comparer l'aminopyromucate et le nitropyromucate d'éthyle au point de vue de leur stabilité, particulièrement vis-à-vis des acides : le premier extrêmement peu stable ; le second, au contraire, très résistant, et de constater que la transformation du groupement négatif NO^2 en groupement positif NH^2 a suffi pour diminuer considérablement la stabilité du noyau furfuranique.

Acétylaminopyromucate d'éthyle $C^4H^2O<\begin{matrix}NH\text{-}COCH^3\\CO^2C^2H^5\end{matrix}$.

On l'obtient facilement en chauffant au bain-marie l'aminopyromucate d'éthyle avec le double de la quantité théorique d'anhydride acétique. L'éther aminé se dissout d'abord, puis au bout de quelques instants la liqueur se prend en masse. On ajoute alors

de l'eau et l'on continue à chauffer un peu, de façon à détruire l'excès d'anhydride. Après refroidissement, on essore à la trompe, on lave à fond à l'eau froide et l'on sèche au-dessus de l'acide sulfurique.

On purifie le produit par une cristallisation dans l'acétone bouillante. Le dérivé acétylé se dépose en paillettes blanches fondant à 173°,5. Le rendement est de 96 0/0 du rendement théorique.

Analyse. — Trouvé : C, 54.82; H, 5.69 — calculé : C, 54.82; H, 5.58.

L'acétylaminopyromucate d'éthyle est assez soluble dans l'acétone bouillante, peu soluble dans le benzène bouillant, très peu soluble dans ces solvants à froid, très peu soluble dans l'éther, insoluble dans l'eau.

Il existe sous deux formes distinctes.

En effet, la solution acétonique bouillante l'abandonne par refroidissement en paillettes blanches qui fondent à 173°,5 au bloc Maquenne, puis se resolidifient immédiatement pour fondre à nouveau à 177°,5. D'autre part, si on laisse les paillettes au contact de leur eau mère, elles se transforment peu à peu en prismes courts, brillants, qui fondent, immédiatement cette fois, à 177°,5. Il suffit, d'ailleurs, de faire cristalliser ces prismes dans l'acétone bouillante pour les transformer en paillettes fusibles à 173°,5. Bien que les points de fusion de ces deux formes soient très voisins, il ne saurait y avoir de doute sur leur individualité. Un dosage d'azote effectué sur les prismes fusibles à 177°,5 montre qu'ils ont bien la même composition que les paillettes.

Analyse. — Trouvé : N, 7.23 — calculé : N, 7.10.

L'acétylaminopyromucate d'éthyle est soluble dans les alcalis étendus et froids; l'acide carbonique le reprécipite inaltéré de cette solution; mais, si l'on a chauffé la solution alcaline, l'éther acétaminé est saponifié, puis détruit avec dégagement d'ammoniaque.

L'acide sulfurique concentré le dissout également sans altération, à froid bien entendu, et l'eau le précipite de cette solution.

On voit que l'éther acétaminé est sensiblement plus stable que l'éther aminé; cette augmentation de stabilité concorde avec l'augmentation de négativité du groupe substituant $NH\text{-}CO\text{-}CH^3$.

II. — Acide acétylaminopyromucique $C^4H^2O<\begin{matrix}NH\text{-}COCH^3\\CO^2H\end{matrix}$.

L'éther acétaminé précédent peut être saponifié en le chauffant au bain-marie avec la quantité rigoureusement nécessaire de po-

tasse, mais le rendement en acide est mauvais et il vaut mieux opérer comme il suit.

5 gr. d'éther acétaminé sont délayés dans 100 cc. d'une solution de carbonate de potassium à 5 0/0. On porte à l'ébullition, que l'on continue jusqu'à ce qu'il ne se dépose plus rien par refroidissement. Lorsque ce point est atteint, on laisse refroidir, on sature l'excès de carbonate par l'acide acétique et l'on étend d'eau de façon à faire 160 cc., puis on ajoute avec précaution de l'acide chlorhydrique. L'acide acétaminé se précipite peu à peu sous forme de cristaux extrêmement fins qui peuvent être facilement essorés à la trompe et lavés à l'eau. Le rendement est de 79 0/0.

Lorsqu'on n'observe pas les conditions de dilution indiquées, il arrive que l'acide se précipite dans un état de division tel qu'il traverse les filtres et qu'on a beaucoup de peine à le recueillir et à le laver.

Le produit brut est purifié par cristallisation dans l'acétone, l'alcool amylique ou l'acide acétique bouillants. Il se dépose en très petites aiguilles blanches se décomposant vers 280°.

Analyse. — Trouvé : C, 49,53 ; H, 4,25 — calculé : C, 49,70 ; H, 4,14.

L'acide acétaminopyromucique est assez soluble dans l'alcool amylique bouillant, peu soluble à froid, médiocrement soluble dans l'acide acétique bouillant, très peu soluble à froid, presque insoluble dans l'éther, insoluble dans l'alcool froid, dans le benzène et dans le chloroforme.

Il est décomposé par les alcalis et les acides étendus à chaud, avec formation d'ammoniaque.

Il forme des sels bien cristallisés.

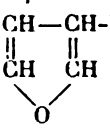
Le *sel de potassium* $C^4H^2O<\begin{matrix}NH\text{-}COCH^3\\CO^2K\end{matrix}$, $5H^2O$ forme des aiguilles extrêmement solubles dans l'eau, mais non déliquescentes, très peu solubles dans l'alcool.

Analyse.—Trouvé : H^2O, 29,84 ; K, 19,00 — calculé : H^2O, 30,30 ; K, 18,84.

Le *sel de calcium* $(C^6H^6O^3N.CO^2)^2Ca$, $7H^2O$ forme des prismes incolores, transparents, qui s'effleurissent dans l'air sec.

Analyse. — Trouvé : H^2O, 25,12 ; Ca, 10,29 — calculé : H^2O, 25,09 ; Ca, 10,63.

III. — β-Acétylfurfuranamine



Ce dérivé a été obtenu en enlevant CO^2 à l'acide acétaminopyromucique.

Sous l'influence de la chaleur seule, cette décomposition a lieu à une température beaucoup trop élevée, de telle sorte que le produit normal de la réaction est détruit.

Je suis parvenu à abaisser notablement la température à laquelle a lieu le départ de l'acide carbonique en chauffant l'acide au sein d'une base tertiaire, telle que la quinoléine ou la pyridine.

Dans un essai préliminaire, je me suis assuré que, en présence de quinoléine, le dégagement d'acide carbonique commençait déjà à 165° et était abondant à 170° ; mais la présence de la quinoléine, peu volatile, rendait difficile l'extraction de l'acétylfurfuranamine.

J'ai alors chauffé l'acide acétaminé avec de la pyridine bien sèche, en tubes scellés, à 170-180°, pendant 2 à 3 heures. A l'ouverture des tubes, on constate une assez forte pression due au gaz carbonique. Le contenu de ces tubes est réuni et évaporé à froid dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique. Le résidu solide est cristallisé une fois dans le benzène bouillant. On obtient ainsi de l'acétylfurfuranamine passablement propre avec un rendement de 76 0/0.

La purification complète de ce produit est extrêmement malaisée à cause de la facilité déplorable avec laquelle il se résinifie au cours des cristallisations. On parvient, après de nombreuses cristallisations dans la ligroïne légère et dans le benzène, à obtenir un produit presque blanc ne présentant plus qu'une pointe de jaune. Son point de fusion est situé à 112°.

Analyse. — Trouvé : C, 57.33 ; H, 5.55; N, 11.25 — calculé : C, 57,60; H, 5.60 ; N, 11.20.

L'acétylfurfuranamine cristallise en paillettes blanches, très solubles dans tous les solvants organiques, sauf le benzène et la ligroïne dans lesquels elle est peu soluble à froid, soluble dans l'eau chaude, peu soluble dans l'eau froide.

IV. — Essais d'obtention de la β-furfuranamine a partir de l'acétylfurfuranamine.

L'acétylfurfuranamine est décomposée par les alcalis en dégageant de l'ammoniaque et par les acides en donnant une coloration

rouge. Il n'y avait donc pas à penser qu'on pourrait la saponifier par les moyens ordinaires.

J'ai songé alors à enlever le groupe acétyle par une base organique plus forte que la furfuranamine. J'ai employé l'éthylamine anhydre.

D'après les circonstances de l'expérience, il y a tout lieu de croire que le déplacement attendu s'est produit; mais la furfuranamine, hautement instable, s'est décomposée aussitôt.

Dans une première expérience, on a chauffé en tube scellé 2 gr. de dérivé acétylé à 100° pendant 4 heures avec un excès d'éthylamine anhydre. Le contenu du tube est devenu rouge et paraissait trouble par réflexion. On le distilla à la pression ordinaire. Vers 200-205° passèrent quelques gouttes d'un liquide qui rougit instantanément au contact de l'air, il était le lendemain totalement transformé en une résine rouge. Ce liquide réduisait le chlorure de platine et la solution ammoniacale d'oxyde d'argent; il se colorait en violet par l'acide oxalique et l'acide picrique sans fournir de dérivé cristallisé.

Supposant que la base formée avait pu être oxydée par l'air contenu dans le tube scellé, la même expérience fut recommencée sur 5 gr. de dérivé acétylé; mais avant de fermer le tube, on le remplit d'acide carbonique sec, une partie de l'éthylamine fut ainsi transformée en carbamate, ce qui était évidemment sans inconvénient.

Après 5 heures de chauffe à 100°, le contenu de ce tube présentait la même apparence que le précédent. Il fut distillé dans un courant d'hydrogène sec. Vers 190° passèrent quelques gouttes d'un liquide qui se solidifia bientôt en une masse blanche. Ce produit solide, au contact de l'air, se colore immédiatement en rose et se liquéfie, additionné d'une solution aqueuse d'acide picrique, il se résinifie en devenant noir; il en est de même quand on le traite par l'isosulfocyanate de phényle.

On voit, d'après cela que la β-furfuranamine, si elle s'est formée, comme il y a tout lieu de le croire, est d'une instabilité telle que l'on doit abandonner tout espoir de l'isoler jamais.

N° 252. — Sur les caractères physiques de l'adrénaline; par M. Gab. BERTRAND.

J'ai donné, il y a peu de temps, une méthode de préparation de l'adrénaline pure et déterminé, d'une manière rigoureuse, la for-

mule brute de ce principe actif des glandes surrénales (1). Voici maintenant, les principaux caractères physiques de l'adrénaline; ils diffèrent, en plus d'un point, de ceux qui ont déjà été décrits.

L'adrénaline pure est une poudre cristalline blanche (2), excessivement fine et dont l'aspect, lorsqu'elle est prise en masse, rappelle un peu celui de la fécule.

Au microscope, on la trouve formée de sphéro-cristaux. Ces derniers ne sont pas simplement de petites boules à structure radiée — sauf quand l'adrénaline a été précipitée brusquement au sein d'un liquide impur —, mais des assemblages réguliers, autour d'un centre commun, d'un nombre relativement restreint de branches cristallines. Les branches sont très régulières et les sphéro-cristaux, vus à un faible grossissement, ressemblent à de petites rosaces. En y regardant davantage, on voit que chacune des branches est formée par l'accolement de très nombreuses lamelles cristallines. J'ai essayé, en faisant diffuser lentement de l'ammoniaque dans une solution chlorhydrique d'adrénaline, à l'abri de l'oxygène, de préparer des cristaux mesurables; je n'ai réussi qu'à obtenir des sphéro-cristaux semblables aux précédents, mais dont les branches, encore moins nombreuses et beaucoup plus développées, laissaient apparaître d'une manière très nette leurs pointements cristallins. Les sphéro-cristaux d'adrénaline sont assez friables; quand on les brise par une légère pression, les branches se séparent, puis se disloquent en lamelles cristallines, quelquefois très distinctes. Je n'ai pas encore eu l'occasion de voir de l'adrénaline en prismes isolés, comme on l'a déjà signalé; les cristaux prismatiques que j'ai observé dans une préparation commerciale étaient de nature minérale et dus, sans doute, à du phosphate ammoniaco-magnésien.

L'adrénaline est à peine soluble dans l'eau. Pour déterminer cette solubilité, j'ai employé le moyen suivant, qui évite, autant que possible, l'erreur due à l'extrême oxydabilité de l'adrénaline. Dans un petit ballon, dont le col était muni d'une fermeture à robinet tenant le vide, on a introduit 60 gr. d'eau avec un excès d'adrénaline (0^{gr},15); on a adapté aussitôt la fermeture à robinet, puis on a fait le vide, à la pompe à mercure, en chauffant un peu à la fin, pour favoriser le départ des gaz dissous. Le robinet fut alors fermé et le petit appareil mis en agitation continue, à l'a-

(1) *Bull. Soc. chim.*, 3e série, 1904, t. 31, p. 1189-1193.

(2) Mais se colorant en brun par oxydation, lorsqu'elle est humide, avec la plus grande facilité.

d'un moteur hydraulique. L'agitation a duré 4 heures, à la température de + 20°. On a laissé rentrer l'air, ouvert le ballon et filtré rapidement le liquide, dont 20 cc. ont été mis à évaporer dans le vide, sur l'acide sulfurique. Il est resté 0gr,0067 de résidu, correspondant à une solubilité de 0,0268 0/0, à la température de + 20°. A l'ébullition, l'adrénaline se dissout un peu plus et, par refroidissement, l'excès se dépose en fines aiguilles, généralement groupées en rosaces.

La solubilité de l'adrénaline dans l'alcool paraît encore plus faible que dans l'eau. Elle devient tout à fait nulle dans la plupart des autres dissolvants usuels des laboratoires : le sulfure de carbone, le chloroforme, l'éther de pétrole, le benzène et l'éther.

Quant à la solubilité dans les liquides acides ou alcalins, je n'ai rien à en dire ici ; on sait que l'adrénaline se dissout rapidement dans les premiers, jusqu'à neutralisation ; elle se dissout aussi, à cause de ses fonctions phénoliques, dans les solutions alcalines de potasse et de soude, légèrement dans celles qui renferment de l'ammoniaque.

L'adrénaline est optiquement active. Comme l'a montré Pauly (1), elle est lévogyre à l'état de sel. Cet auteur a trouvé, pour une solution d'acétate à 2,82 0/0, à la température de + 23°,5 : $[\alpha]_D = -43°$.

Jowet (2), dans des conditions analogues, a obtenu plus tard : $[\alpha]_D = -32°$.

J'ai repris avec soin cette détermination, en me servant de l'adrénaline la plus pure dont je disposais. Une solution de 0gr,250 dans assez d'acide sulfurique décinormal pour faire 25 cc., m'a donné une déviation de — 1°,36′ dans un tube de 30 centimètres de longueur et à la température de + 20°. Le pouvoir rotatoire qui s'en déduit est $[\alpha]_D = -53°,3$.

Une seconde détermination, dans les mêmes conditions de concentration, température, etc., avec la même adrénaline recristallisée à nouveau, a donné une déviation de — 1°,36′ à — 1°,38′ correspondant à $[\alpha]_D = -53°,3$ à $-53°,8$. On peut donc admettre, comme valeur moyenne, très approchée :

$$[\alpha]_D^{20} = -53°,5.$$

L'adrénaline n'a pas de point de fusion net. Quand on la chauffe

(1) *C. R. ch. G.*, 1903, t. **36**, p. 2944-2949.
(2) *Chem. Soc.*, 1904, t. **85**, p. 192-197.

progressivement, elle brunit d'abord en se décomposant (1); de sorte que la fusion apparaît à une température d'autant plus basse que le chauffage a été plus lent, c'est-à-dire que la proportion des produits de décomposition qui la souille à cet instant est plus considérable. C'est sans doute à cette circonstance qu'il faut attribuer en grande partie, les points de fusion beaucoup trop bas trouvés par Takamine (2), par Pauly (3), par Abderhalden et Bergell (4). Les premiers de ces auteurs ont indiqués + 206-207°, les deux derniers + 212° (corr. + 216°).

D'après mon observation, l'adrénaline pure, projettée en fine poussière sur le bloc Maquenne, présente un point de fusion instantané seulement vers + 263°. C'est la température trouvée pour plusieurs portions d'adrénaline; elle reste constante quel que soit le degré de purification.

EXTRAITS DES MÉMOIRES FRANÇAIS

Sur les densités de l'anhydride sulfureux et de l'oxygène. **Adrien JAQUEROD** et **Alexandre PINTZA** (*C. R.*, t. **139**, p. 129, 11.7.1904). — La méthode employée consiste à remplir au moyen d'un appareil à dégagement approprié, susceptible de fournir le gaz à l'état de pureté, un récipient fixe de volume connu, relié à un manomètre. L'appareil à dégagement est pesé avant et après le remplissage. Il consistait, pour l'oxygène, en un tube de verre fermé à un bout, rempli de MnO^4K et communiquant avec un tube à P^2O^5. Pour SO^2, c'était une ampoule en verre fort contenant le gaz liquéfié, munie d'un robinet. Le récipient fixe était un système de deux ballons jaugés d'une capacité totale de 3,500 cc. reliés entre eux et à un manobaromètre.

Les résultats de 5 expériences sur l'oxygène ont conduit à la valeur 1gr,4292 pour le poids du litre à 0° sous la pression normale.

Pour SO^2, la concordance des expériences est très bonne, on a

(1) Elle répand alors une odeur aromatique analogue à celle de la fumée de chandoo (opium de fumeurs).

(2) *Am. J. of. Pharm.*, 1901, t. **73**, p. 523-531.

(3) *Loc. cit.*

(4) *D. ch. G.*, 1904, t. **37**, p. 2022-2224.

trouvé $2^{gr},92664$ pour le poids du litre dans les conditions normales. R. MARQUIS.

Détermination du poids atomique de l'azote par l'analyse en volume du protoxyde d'azote; Adrien JAQUEROD et St. BOGDAN (*C. R.*, t. **139**, p. 49; 4.7.1904). — La méthode employée consiste à effectuer, dans un récipient clos, la décomposition du protoxyde d'azote au moyen d'une spirale de fer portée au rouge par le courant électrique; il ne reste que de l'azote pur. Le volume de ce dernier est un peu différent du volume initial de N^2O à cause de la différence de compressibilité des deux gaz. En opérant à volume constant, la différence se traduit par une augmentation de pression voisine de 5 mm. Connaissant cette augmentation, la pression initiale et les densités de N^2O et N^2 on peut calculer le poids atomique de l'azote d'après le raport $\frac{N^2}{N^2O}$.

Les auteurs ont obtenu ainsi le poids atomique 14,019 dans le système O = 16. Par l'analyse en poids de N^2O, MM. Guye et Bogdan avaient trouvé 14,007. R. MARQUIS.

Action du gaz ammoniac sur le trichlorure, le tribromure et le triiodure d'arsenic; C. HUGOT (*C. R.*, t. **139**, p. 54; 4.7.1904). — Ces trois composés réagissent sur l'ammoniac sec à — 30° — 40° suivant l'équation :

$$AsX^3 + 6NH^3 = As(NH^2)^3 + 3NH^4X.$$

Il se forme de l'*amidure d'arsenic*, poudre d'un blanc grisâtre, amorphe, insol. dans l'ammoniac liquide, ce qui permet de le séparer par lavages avec cet excipient du sel ammoniacal formé. Ce corps est stable, à l'abri de l'air humide, au-dessous de 0° seulement, ou à la temp. ord. dans une atmosphère d'ammoniac. L'eau le décompose suivant l'équation :

$$2As(NH^2)^3 + 3H^2O = As^2O^3 + 6NH^3.$$

L'*imidure d'arsenic* $As^2(NH)^3$ résulte de la dissociation, au-dessus de 0°, de l'amidure; cette décomposition est complète à 60°. L'imidure d'arsenic est amorphe, jaune clair et stable, plus difficilement attaqué par l'eau que l'amidure.

Chauffé à 250°, l'imidure se transforme en *azoture* AsN. Ce dernier est un corps rouge orangé qui se décompose à une temp. voisine de celle de sa production en As et N, cette décomposition est brusque et totale. R. MARQUIS.

États allotropiques du sulfure d'antimoine. Chaleur de formation; GUINCHANT et CHRÉTIEN (*C. R.*, t. **139**, p. 51; 4.7.1904). Les auteurs ont obtenu un sulfure d'antimoine de couleur lilas en refroidissant brusquement les vapeurs du trisulfure chauffé vers 850°. La densité de ce sulfure est 4,278 (Sb^2S^3 rouge ppté : 4,2, Sb^2S^3 noir ppté fondu : 4,652, Sb^2S^3 noir de synthèse : 4,659), sa chaleur de formation est plus faible que celle du sulfure noir. Voici d'ailleurs le tableau des chaleurs de formation des différentes variétés, déterminées par les auteurs :

	Cal
$Sb^2 + S^3$ oct. $= Sb^2S^3$ ppté sec	+32,6
$Sb^2 + S^3$ oct. $= Sb^2S^3$ lilas.....	+33,9
$Sb^2 + S^3$ oct. $= Sb^2S^3$ noir.....	+38,2

R. MARQUIS.

Recherches sur le cyanogène : solubilités et polymérisation; M. BERTHELOT (*C. R.*, t. **138**, p. 1649; 27.6.1904). — Le cyanogène étant agité avec de l'eau, sur le mercure, à une temp. voisine de 20° se dissout d'abord à raison de 3,50 vol. pour 1 vol. d'eau au bout de 2 heures. Si on rajoute du gaz en agitant, on constate que la solubitité augmente, mais la solution se teinte en jaune; au bout de 96 heures l'absorption était de 9,7 vol., le résidu gazeux ne contenait plus de cyanogène, mais du CO^2 avec un peu d'azote. Avec l'alcool les phénomènes sont du même ordre; après 4 jours, l'absorption était de 225 vol., il s'était formé un ppté brun et un liquide d'une odeur de carbylamine. L'analyse de la matière insoluble et de la matière dissoute a montré que ces produits avaient fixé de l'eau et une certaine quantité de carbone.

Avec l'acide acétique on a observé aussi une polymérisation, mais faible, l'absorption du gaz s'arrête au bout de 3 jours et s'élève à 50,5 vol.

Le chloroforme, le benzène et l'essence de térébenthine n'ont donné lieu qu'à des phénomènes de dissolution. R. MARQUIS.

Recherches sur le cyanogène et sur sa réaction à l'égard du cyanure de potassium; M. BERTHELOT (*C. R.*, t. **138**, p. **1653**; 27.6.1904). — Le cyanogène gazeux est absorbé abondamment par les solutions aqueuses de cyanure de potassium. Il se forme des produits de condensation bruns et amorphes que l'analyse montre constitués par l'union de plusieurs molécules de cyanogène avec 1 molécule de cyanure de potassium et un certain nombre de molécules d'eau, il se forme en même temps de l'acide carbonique.

Les mêmes phénomènes de condensation se produisent avec les solutions alcooliques de KCy et avec les sol. aqueuses de ferrocyanure de potassium. R. MARQUIS.

Etudes thermochimiques sur la dissolution et la polymérisation du cyanogène; M. BERTHELOT (*C. R.*, t. **139**, p. 93; 11.7.1904). — I. *Action du cyanogène sur l'eau.* Dans une fiole calorimétrique contenant 400 gr. H^2O à 22° on a fait arriver un courant de C^2N^2 pur, pendant 10′ (soit $0^{gr},372$ de gaz) la chaleur dégagée a été $+8^{cal},86$ (calc. pour C^2N^2), elle a continué à se dégager pendant 16′ encore, soit : $+3^{cal},58$. Deux heures plus tard, on a fait passer de nouveau, dans la même fiole, $0^{gr},333$ de gaz, au bout de 14′ la chaleur dégagée était $+8^{cal},68$ (pour C^2N^2). — II. *Action du cyanure de potassium sur le cyanogène dissous.* Une heure après la seconde des expériences ci-dessus, on a introduit dans la fiole 10 cc. d'une sol. renfermant $0^{gr},693$ KCN, la chaleur dégagée a été $+27^{cal},2$ (calc. pour KCN). — III. *Action du cyanogène sur l'alcool.* Poids de l'alcool absolu : $19^{gr},65$, gaz absorbé $0^{gr},695$ soit environ 13 vol. de gaz pour un vol. de liquide, chaleur dégagée, calculée pour C^2N^2 : $+9^{cal},28$. — IV. *Action du cyanure de potassium sur la dissolution alcoolique du cyanogène.* On a introduit dans la solution précédente 5 cc. d'une sol. dans l'alcool à 85° renfermant $0^{gr},053$ KCN, la chaleur dégagée a été $+5^{cal},0$ (calc. pour C^2N^2). Les poids relatifs du cyanure et du cyanogène étaient KCN pour $16C^2N^2$; si l'on rapporte la chaleur dégagée au poids du cyanure agissant sur le cyanogène dissous à l'avance dans l'alcool on a : KCN $+16C^2N^2$ dégage $+81^{cal},2$. R. MARQUIS.

Sur les deux variétés jaune et rouge d'iodure thalleux et la détermination du point normal de leurs transformations réciproques; D. GERNEZ (*C. R.*, t. **138**, p. 1695; 27.6.1904). — L'auteur montre que les deux variétés d'iodure thalleux peuvent conserver l'une et l'autre leur individualité propre, aux mêmes températures, dans un intervalle étendu de — 192° jusque vers + 200°. La variété jaune persiste au delà du point de transformation, à l'état de surchauffe cristalline; la variété rouge persiste en deçà de ce point, à l'état de surfusion cristalline. Le point de transformation a été fixé par l'auteur à 168°. R. MARQUIS.

Sur le nitrate et nitrite thalleux; V. THOMAS (*C. R.*, t. **138**, p. 1697; 27.6.1904). — Le nitrate thalleux fond à 205°, il se décompose dès 300° en anhydride azoteux et en sesquioxyde de thallium.

Ce dernier est cristallisé en rhomboèdres dont la densité est très voisine de 10. Une partie du nitrate thalleux peut-être volatilisée sans décomposition.

Le nitrite thalleux est décomposé par la chaleur en anhydride azoteux et protoxyde de thallium. R. MARQUIS.

Sur la forme que prend l'iodure thalleux en sortant de dissolution; **D. GERNEZ** (*C. R.*, t. **139**, p. 278; 25.7.1904). — L'auteur a montré précédemment que la forme jaune de l'iodure thalleux, est la forme stable aux températures inférieures à 168°. Malgré cela, l'iodure thalleux abandonné par refroidissement d'une solution saturée bouillante se dépose sous la forme rouge. L'iodure thalleux est d'ailleurs fort peu soluble dans l'eau, mais il est plus soluble dans les solutions aqueuses saturées, d'un certain nombre de sels. R. MARQUIS.

Sur le pyrophosphate acide d'argent; **J. CAVALIER** (*C. R.*, t. **139**, p. 285; 25.7.1904). — On introduit, dans 200 gr. d'acide pyrophosphorique, 40 gr. de pyrophosphate neutre d'argent et l'on chauffe pour dissoudre. Le liquide épais obtenu est dissous dans un 1/2 litre d'eau glacée et l'on ppte par l'alcool et l'éther. Le ppté lavé à l'alcool absolu est séché. C'est du pyrophosphate acide d'argent $P^2O^7Ag^2H^2$, poudre blanche cristallisée. Chauffé à 150° ce pyrophosphate devient pâteux, il est liquide à 240°, en même temps il perd de l'eau et redevient solide en se transformant en métaphosphate PO^3Ag.

L'eau décompose le pyrophosphate acide d'argent en pyrophosphate neutre et acide pyrophosphorique. R. MARQUIS.

Sur le plomb radio-actif, le radio-tellure et le polonium **A. DEBIERNE** (*C. R.*, t. **139**, p. 281; 25.7.1904). — L'auteur montre que le polonium de M. et Mme Curie, le plomb radio-actif de MM. Hofmann et Strauss et le radio-tellure de M. Markwald émettent des rayonnements identiques et possèdent des propriétés semblables. Ce sont donc une seule et même matière à laquelle on doit naturellement conserver le nom de polonium qui a été primitivement donné par M. et Mme Curie. R. MARQUIS.

20 Décembre 1904 3e série, t. XXXI-XXXII, n° 24

STANFORD UNIVERSITY LIBRARY JAN 17 1905

BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

COMPRENANT

LE PROCÈS-VERBAL DES SÉANCES, LES MÉMOIRES

PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ

L'ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

PUBLIÉS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER

LA REVUE DES BREVETS, ETC.

COMMISSION D'IMPRESSION :

MM. G. ANDRÉ, V. AUGER, A. BÉHAL, G. BERTRAND, A. GAUTIER, M. HANRIOT, H. MOISSAN.

RÉDACTEURS :

MM. P. ADAM, V. AUGER, BLAISE, L. BOURGEOIS, L. BOUVEAULT, BURCKER, COPAUX, A. CORVISY, M. DELACRE, DESGREZ, J. DUPONT, FERNBACH, FREUNDLER, HÉBERT, LAMBLING, LESPIEAU, MARQUIS, F. REVERDIN, TH. SCHNEIDER, SIMON, VALEUR, VÈZES, WAHL, ED. WILLM.

Secrétaire de la rédaction : M. BÉHAL.

Ce numéro contient :

Procès-verbaux et Mémoires..... Tome XXXI, p. 1297 à 1344
Analyse des Travaux étrangers..... Tome XXXII, p. 1281 à 1328

Le *Bulletin* paraît en deux parties : **Mémoires — Travaux étrangers**, destinées à être, en fin d'année, classées et reliées séparément. Il est servi gratuitement à tous les membres de la Société.

Les personnes étrangères à la Société peuvent s'abonner aux prix suivants :

UN AN : Paris, 30 fr. — Départements, 32 fr. — Union postale, 33 fr.

Périodicité bi-mensuelle (5 et 20 de chaque mois).

Les abonnements peuvent être pris aux bureaux de la Société, 8, rue Favart.

PARIS

MASSON ET Cie, EDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, Boulevard Saint-Germain (6e)

1904

JOURNAL DE CHIMIE PHYSIQUE

Électrochimie, Thermochimie, Radiochimie, Mécanique chimique, Stœchiométrie. (Mémoires originaux. — Revue d'ensemble. — Bulletin bibliographique comprenant l'analyse des périodiques, des brevets et des livres. — Un volume grand in-8° de 600 à 700 pages.)

A la suite d'un arrangement passé avec l'Éditeur du « Journal de Chimie physique », le prix de l'abonnement à ce recueil a été réduit de 25 fr. à 22 fr. par volume pour les Membres de la Société Chimique.

Pour être admises au bénéfice de ce prix réduit, les demandes d'abonnement doivent être adressées DIRECTEMENT à l'Administration du « Journal de Chimie physique », 4, rue du Vieux-Collège, à Genève, accompagnées d'un mandat-postal de 22 fr. et d'une bande justificative du « Bulletin de la Société Chimique » de l'année courante.

GRANDS PRIX

PARIS 1889 & 1900

DE LAIRE & Cie

92, Rue Saint-Charles, PARIS

PRODUITS DE CHIMIE ORGANIQUE

USINES

92, Rue Saint-Charles et Quai des Moulineaux, 47

(PARIS) — (ISSY)

INSTRUMENTS DE PRÉCISION EN VERRE

CONSTRUCTEUR

G. BERLEMONT, 11, rue Cujas — Paris.

Chargé des Cours du Travail du Verre à l'École de Physique et de Chimie et à la Faculté des Sciences de Paris.

INSTALLATION TECHNIQUE DE LABORATOIRES SCIENTIFIQUES ET INDUSTRIELS

VERRERIE, TERRE, GRES, PORCELAINE, CHAUFFAGE. Téléphone 207-22

SOMMAIRE DU N° 24

Pages.

Extraits des procès-verbaux des séances..... 1297

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Bouveault (L.). Modes de formation et de préparation des aldéhydes saturées de la série grasse..... 1306

Bouveault (L.). Nouvelle méthode générale synthétique de préparation des aldéhydes..... 1322

Godchot (Marcel). Tétrahydrure et octohydrure d'anthracène..... 1339

Moureu (Ch.) et R. Delange. Aldéhydes et acétals acétyléniques. Nouveaux modes de préparation..... 1327

Moureu (Ch.) et R. Delange. Aldéhydes acétyléniques. Action de l'hydroxylamine; isoxazols.. 1328

Moureu (Ch.) et R. Delange. Aldéhydes acétyléniques. Action de la semi-carbazode..... 1337

Muller (J. A.). Sur le dosage du plomb et de l'antimoine à l'état de sulfure..... 1300

Muller A.). Sur l'analyse complète des minerais de plomb..... 1303

EXTRAITS DES MÉMOIRES FRANÇAIS.

Denigès (G.). Formation du diméthylisopropylcarbinol dans l'hydruration de l'acétone..... 1343

Desgrez (Marcel). Sur une nouvelle classe d'éthers-oxydes..... 1344

Jungfleisch (E.). Sur une méthode de dédoublement de l'acide lactique de fermentation en ses composants actifs sur la lumière polarisée..... 1344

Jungfleisch (E.). L'acide lactique droit et l'acide lactique gauche ne se conduisent pas semblablement dans les réactions..... 1344

Lemoult (P.). Sur une combinaison cristallisée d'acétate et de thiosulfate de plomb..... 1343

Pacheux (Hector). Sur les alliages de l'aluminium avec le magnésium et l'antimoine..... 1343

VIENT DE PARAITRE :

La deuxième partie de la table du **Bulletin de la Société chimique** de 1889 à 1898 (1171 pages), rédigée par Th. Schneider, ancien Secrétaire de la Rédaction du *Bulletin de la Société chimique.*

Prix . . . . . **30 francs**

Pour les deux tables.

En vente chez MASSON ET Cie, Éditeurs.

Chimie générale.

Pages.

. Electrolyse du chlorure de plomb fondu (Influence de la densité du courant nent)..... 1281
drich). Acide borique et acide arsénieux; étude sur la formation d'acides com- 1284
. Les combinaisons d'absorption pouvant être considérées comme des combi- ques ou des solutions..... 1283
). Calcul de la force électromotrice de deux éléments opposés l'un à l'autre léments du calomel..... 1292
.). Quelques observations sur le système : chlorure de zinc, sel ammoniac et 1292
. Classification des colloïdes..... 1293
tudes comparées sur le système périodique. Les différents types de combinai- onts..... 1295

Chimie minérale.

Coloration des modifications allotropiques de l'argent..... 1299
Henry Cliffords). Chromates et molybdates ammoniacaux doubles..... 1297
Henry Cliffords). Les chromates doubles hexahydratés. Composés de magné- ickel..... 1297
St. Tolloczko. Sur la solubilité de l'arsenic et son état moléculaire en solu- 1296
mann). Sur le sulfocyanure de cuivre..... 1291
mann). Sur quelques halogénosulfocyanures. Relation entre les ions $(CNS)'$, ns halogènes..... 1291
F. Fleury. Sur la manière de se comporter des combinaisons de tellure lors- uffe avec du chlorhydrate d'ammoniaque..... 1296
te sur la forme cristalline du silicate $BaSiO^3.6H^2O$..... 1299
Sur les combinaisons complexes du zirconium..... 1298
. Sur la première modification anhydre de sulfate de chaux..... 1298
hur) et Isser Davidsohn. Les hydrates de l'acide molybdique (2e communication). 1295
hur) et Willy Loewenstamm. Sur quelques combinaisons halogénées de phos- latine et leurs dérivés..... 1296
). Distillation dans le vide dans des vases de quartz..... 1296
les). Silicates réduits..... 1298
Action de l'anhydride titanique sur le carbonate de sodium..... 1292
P.). Sur la non précipitation du magnésium par l'ammoniaque en présence des eaux..... 1299

Chimie organique.

ontribution à l'étude de l'alcool o.-aminobenzylique et du p-méthylphène-pen- 1314
Arthur) et William Ernest Stockings. La combustion lente de l'éthane..... 1297
la monophényloxaldihydrazide et ses dérivés..... 1314
. Oppermann. Transformations dans la série des urazols..... 1317
Oppermann et H. Walther. Fixation des isocyanates et des isosulfocyanates zines primaires..... 1305
Codrington) et Franck Harold Lowe. Dérivés picryliques des uréthanes et 1302
Frédérick) et Edmond John Bevan. Hydrocellulose..... 1301
Sur le mode d'action de l'ozone dans l'oxydation. Contribution à la chimie de 1296
A. S. de Osa. Sur les ozonides des hydrocarbures éthyléniques..... 1299
Richard Weil. Sur le diozonide du 2,6-diméthylheptadiène-2,5..... 1300

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 25 NOVEMBRE 1904.

Présidence de M. HALLER, *président.*

Le procès-verbal est mis aux voix et adopté.

Est nommé membre résident :

M. HEILBRONNER (André), docteur ès sciences, 6, rue des Petits-Champs, à Paris.

Sont nommés membres non résidents :

M. GILL (J. M.), professeur à l'Université Vanderbilt, à Nashvill, TENN;

M. URBAIN (Édouard), ingénieur chimiste, à l'Estaque, près de Marseille;

M. BAUER, docteur ès sciences, 56, rue Gay-Lussac, à Paris;

M. CASQUEJA (Bento de Souza), professeur à l'École polytechnique de Porto et directeur de la papeterie du Caïma;

M. SALGADO (José Pereira), chef de travaux pratiques aux laboratoires de chimie de l'École polytechnique de Porto;

M. HUIDOBRO (Luis), professeur à l'Université de Buenos-Ayres, chef du laboratoire national de chimie de la République Argentine;

M. CANTONI, 14, boulevard James-Fazy, à Genève;

M. HINRICHS Gustav. (Q.), 4106, Shenandoah, av. Saint-Louis, Mo;

M. SOLONINA, professeur à l'École d'artillerie de Saint-Pétersbourg.

Est proposé pour être membre résident :

M. CONDUCHÉ, 21, rue Saint-Paul, à Paris, présenté par MM. SIMON et LESPIEAU.

Sont proposés pour être membres non résidents :

M. ANÉ (Louis), licencié ès sciences, à Boulogne-sur-Gesse (Haute-Garonne), présenté par MM. SABATIER et MAILHE;

M. Moules (Laurent), pharmacien de 1re classe, 22, allée des Coustous, à Bagnères-de-Bigorre (Hautes-Pyrénées), présenté par MM. Sabatier et Mailhe.

M. Léger, 208, rue du Faubourg-Saint-Honoré, à Paris, a envoyé un pli cacheté à la date du 21 novembre 1904.

La Société a reçu pour la bibliothèque :

La *Revue générale de chimie pure et appliquée*, de Jaubert;
Les *Annales de la brasserie et de la distillerie*, de Fernbach;
Le *Bulletin scientifique et industriel de la maison Roure-Bertrand et fils*, de Grasse;
Abrégé de la chimie des parfums, par MM. P. Jeancard et Satie.

M. le capitaine Solonina, de Saint-Pétersbourg, fait hommage à la Société d'un ouvrage : *Sur l'action des éthers nitracétiques sur les dibromures.*

MM. Arrhenius et Madsen font hommage à la Société d'un travail présenté à l'Académie royale des sciences et des lettres de Danemark : *Sur les toxines et antitoxines, le poison diphtérique.*

M. de Clermont offre, de la part de M. le Dr Hubert Vierling, un ouvrage : *Ueber die oxydation von ferrosalzlösungen.*

M. le Président fait part à la Société de la mort de l'un de ses membres les plus anciens, M. Fumouze, docteur en médecine et pharmacien de 1re classe, qui a occupé une place des plus honorables dans le corps pharmaceutique et qui fut président de la Chambre de commerce.

M. Halphen a envoyé une note : *Sur une réaction colorée de l'huile de coton.*

M. Nicolardot expose une partie des recherches qu'il a effectuées sur les combinaisons du sesquioxyde de fer. Il a réussi à établir que cet oxyde se présente sous trois modifications différentes : brune, jaune et rouge, dues à des condensations diverses de la molécule. Rappelant simplement qu'il a pu préparer à l'état soluble les composés de la modification jaune considérés comme toujours insolubles et qu'il les a identifiés avec les produits d'oxydation des composés ferreux, il indique les résultats obtenus dans l'étude de la modification brune.

Cette modification existe dans les corps de M. Béchamp et dans les composés bruns qui se forment en chauffant du perchlorure de

fer étendu. Dans les corps de M. Béchamp préparés à froid, l'oxyde se polymérise depuis $[(Fe^2O^3)(H^2O)^2]^x$ jusqu'à $[(Fe^2O^3)(H^2O)^{1.5}]^x$, le dernier oxyde condensé se trouve dans le corps de Graham, dernier terme de la série; ainsi est confirmée l'opinion de MM. Wyrouboff et Verneuil sur la nature du corps de Graham, qui, selon ces savants, n'est pas de l'oxyde soluble.

Dans la série des corps bruns obtenus par l'ébullition du perchlorure de fer étendu, l'oxyde condensé se polymérise depuis $[(Fe^2O^3)(H^2O)^{1.5}]^x$ jusqu'à $[(Fe^2O^3)(H^2O)^1]^x$ qui se retrouve dans un corps analogue au corps de Graham.

Les composés de ces deux séries ont des propriétés identiques et il est possible de passer de l'une à l'autre. M. Nicolardot essaie d'établir la formule de constitution de ces combinaisons complexes, véritables éthers. Les poids moléculaires très élevés calculés à l'aide de ces formules concordent parfaitement avec les nombres trouvés par Sabanajew à l'aide de la cryoscopie et rejetés pourtant par lui et par tous les partisans de la fonction *colloïde* comme inadmissibles.

M. Gabriel Bertrand a repris l'étude du sucre amorphe signalé en 1898 par MM. Vincent et Meunier dans les eaux-mères de la sorbite. Il a obtenu ce sucre sous forme de cristaux clinorhombiques anhydres, fusibles à 74° et nettement lévogyres: $\alpha_D = -3°65'$. Il en a préparé l'éther hexacétique, les acétals dibenzoïque et tribenzoïque, et en a vérifié le poids moléculaire par la méthode cryoscopique.

Des résultats obtenus, il résulte que, loin d'être une octite, ce nouveau sucre, auquel M. Gabriel Bertrand propose d'appliquer le nom provisoire de sorbiérite, est une isomère de la mannite et de la sorbite, qui possède la formule brute $C^6H^{14}O^6$.

MM. Maquenne et Philippe ont trouvé que l'action de l'acide iodhydrique sur la ricinine fournissait de la pyridine et que dès lors la ricinine dérivait non d'une picoline mais d'une pyridine méthylée à l'azote.

M. André Kling montre que l'oxydation de l'acétol donne de l'acide lactique ou des acides acétique et formique suivant la *nature* de l'oxydant employé.

Il a remarqué que ceux d'entre eux qui donnent de l'acide lactique sont des hydrates au max: ou des sels au max: susceptibles de fournir des sels basiques.

Il déduit de ses expériences que la transformation de l'acétol en

acide lactique se fait à la faveur d'une combinaison transitoire entre l'acétol et la base qu'il n'a pu qu'entrevoir mais non isoler. — Cette combinaison se détruirait par élévation de température pour donner un composé non saturé tel que $CH^3.\overset{OH}{\underset{|}{C}}=\overset{H}{\underset{|}{COH}}$ qui, ainsi qu'on le sait depuis les expériences de Wagner, fournirait des produits d'oxydation variable suivant la nature de l'oxydant.

M. Linder a constaté que le cuivre à l'état métallique ou à l'état d'hydrate active l'oxydation du fer en présence de l'eau, et que le zinc, le plomb, l'étain, etc... la ralentit au contraire ; l'arsenic et ses dérivés paralysent la formation de la rouille ; les sels dissociables dans l'eau la provoquent ; il en est de même de certaines substances organiques, benzine, phénol, résorcine, etc... M. Linder termine sa communication en démontrant comment les impuretés de l'alcool dénaturé, la benzine et les éthers acétiques, déterminent rapidement l'oxydation des bidons de fer étamé ou galvanisé, dans lesquels on les expédie.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 253. — Sur le dosage du plomb et de l'antimoine à l'état de sulfure ; par M. J.-A. MULLER.

Les dosages de plomb et d'antimoine à l'état de sulfure sont des opérations d'un usage courant dans les laboratoires. Ces dosages ne sont cependant pas, en général, très précis. En ce qui concerne le sulfure de plomb, on sait que ce corps, chauffé à l'air, augmente lentement de poids, même aux températures voisines de 100 ; d'autre part, le dosage par la méthode de H. Rose, dans un courant d'hydrogène pur et sec, est assez délicat : en chauffant un peu trop fort, il y a perte de poids, 1° par volatilisation d'un peu de sulfure, 2° par suite d'une perte de soufre. Enfin le sulfure d'antimoine séché à 100° peut encore renfermer jusqu'à 2 0/0 d'eau ; il peut également contenir du soufre libre. On détermine alors ordinairement la quantité de Sb^2S^3 que contient le précipité en en chauffant une partie aliquote dans un courant d'anhydride carbonique jusqu'à ce que la transformation en sulfure noir soit totale.

s'il contient du soufre libre, il faut chauffer un peu plus fort pour le volatiliser, mais il est préférable de transformer la totalité du sulfure en tétroxyde et de doser l'antimoine sous cette forme.

Au lieu de suivre, pour effectuer les dosages du plomb et de l'antimoine, les méthodes précédentes, je propose de doser ces éléments à l'état de sulfure en opérant de la façon suivante : les précipités obtenus en traitant les solutions correspondantes par l'hydrogène sulfuré, en liqueur acide et chaude, sont jetés sur des filtres tarés, puis on les lave, 1° à l'eau chargée de H^2S, 2° à l'alcool à 95 0/0, 3° avec un mélange formé de volumes égaux d'alcool à 95 0/0, d'éther et de sulfure de carbone, 4° à l'éther absolu ; les doubles filtres sont ensuite séchés dans le vide, sur l'acide sulfurique, et pesés.

Afin de vérifier cette méthode de dosage du plomb ou de l'antimoine, j'ai fait les deux séries d'expériences qui suivent.

Contrôle du dosage du plomb à l'état de sulfure. — J'ai préparé une solution de nitrate de plomb qui m'a donné, pour un volume de $40^{cc},03$ à $19°,5$, $2^{gr},6265$ de $PbSO^4$ obtenu en précipitant la solution par un léger excès d'acide sulfurique étendu, puis ajoutant peu à peu et en agitant assez d'alcool pour obtenir un liquide à 70 0/0 d'alcool, en volume. On a ensuite prélevé respectivement $40,^{cc}03$, $30,^{cc}11$, $20^{cc},05$, $10^{cc},06$, $5^{cc},00$ de cette solution de nitrate et après avoir étendu ces différents volumes de 400, 300, 300, 200 et 150 cc. d'eau contenant environ 1 0/0 d'acide azotique (D = 1,3), on les a saturés d'hydrogène sulfuré après chauffage vers 35°. Les précipités formés ont été jetés sur des filtres tarés, puis on les a lavés et séchés comme il a été dit plus haut.

Afin d'éviter toute cause d'erreur pouvant provenir des filtres, ceux-ci ont été préalablement lavés avec le mélange d'alcool, d'éther et de sulfure de carbone, puis à l'éther pur ; après dessiccation sur l'acide sulfurique, puis à l'étuve, on a égalisé, très sensiblement, à la balance, les poids de chaque couple, l'un des filtres du couple étant placé sur l'un des plateaux de la balance (syst. Curie) et l'autre, sur l'autre plateau. Après avoir abandonné ensuite les deux filtres pendant 1 heure environ sous la cage fermée de la balance afin de permettre au papier de se mettre en équilibre hygrométrique avec l'atmosphère de celle-ci, on a déterminé très exactement, sans ouvrir la cage, la petite différence de poids des deux filtres.

Après avoir pesé les sulfures secs, on les a transformés, par oxydation nitrique, en sulfates dont on a pris les poids après chaque transformation. Ces poids étaient respectivement les suivants:

$2^{gr},6266$, $1^{gr},9733$, $1^{gr},3187$, $0^{gr},6602$, $0^{gr},3258$. En traitant ces sulfates par H^2SO^4 et recalcinant au rouge sombre on a trouvé les mêmes poids à $0^{mgr},2$ près.

En résumé, on a obtenu les résultats suivants :

Poids des PbS lavés et séchés dans le vide pendant 48 heures. (*a*)	Poids des PbS calculés d'après le dosage du plomb dans les $40^{cc},03$ et les volumes des différents traitements. (*b*)	Poids des PbS calculés d'après ceux des $PbSO^4$ résultant de l'oxydation nitrique des sulfures. (*c*)
gr	gr	gr
2,0738	2,0717	2,0717
1,5605	1,5583	1,5565
1,0382	1,0375	1,0402
0,5192	0,5208	0,5208
0,2573	0,2588	0,2570

En adoptant, pour les poids de PbS qu'on aurait dû trouver, la moyenne des nombres inscrits dans les colonnes (*b*) et (*c*), on trouve ainsi que la pesée directe du sulfure séché dans le vide a fourni respectivement 100,1, 100,2, 99,9, 99,7 et 99,8 au lieu de 100.

Contrôle du dosage de l'antimoine à l'état de sulfure. — On a d'abord préparé du sulfure d'antimoine pur, en précipitant par l'hydrogène sulfuré une solution chlorhydro-tartrique d'oxychlorure d'antimoine pur. Après avoir lavé le précipité comme il a été dit plus haut, on l'a séché dans le vide, sur l'acide sulfurique, puis on l'a divisé en quatre parts inégales qui ont été mises dans des nacelles en porcelaine pour les chauffer dans un courant de CO^2 pur et sec. Les sulfures noirs des nacelles ont été dissous, à chaud, dans l'acide chlorhydrique fumant et on a eu soin de s'assurer qu'il ne se produisait pas de perte d'antimoine pendant cette opération. Les solutions chlorhydriques ont ensuite été additionnées d'acide tartrique et d'environ 450 cc. d'eau, puis elles furent saturées d'hydrogène sulfuré après les avoir légèrement chauffées. Les précipités ont été lavés à la façon habituelle, en se servant de la trompe pour les plus volumineux. Ni les solutions filtrées chlorhydriques, ni les solutions sulfocarboniques ne contenaient d'antimoine. De même que pour le dosage du plomb, chaque filtre contenant le précipité a été retiré, après lavage, de son entonnoir, déposé dans une capsule plate et mis sous cloche dont on a renouvelé l'acide (environ 2 k.) après un jour de dessiccation, puis on a laissé celle-ci s'achever dans le vide sec pendant 2 jours.

Voici les résultats obtenus :

Poids des Sb^2S^3 dissous dans HCl.	Poids des Sb^2S^3 lavés et séchés dans le vide.
gr	gr
0,8975	0,9025
0,5841	0,5873
0,2844	0,2849
0,0942	0,0940

Ainsi on a trouvé respectivement 100,6, 100,5, 100,2 et 99,8 au lieu de 100.

N° 254. — Sur l'analyse complète des minerais de plomb ; par M. J.-A. MULLER.

I. — Le procédé de dosage du plomb dans la galène, d'abord indiqué par F. Stolba et perfectionné par Fr. Mohr (1), ne m'a pas donné de bons résultats. La détermination du plomb dans ses minerais se fait bien plus exactement en dosant cet élément à l'état de sulfure, comme il a été dit dans la note précédente.

Voici comment, — d'après les expériences que j'ai faites à ce sujet, — il convient d'opérer pour doser le plomb et aussi les autres éléments ou composés qui accompagnent le plomb dans ses minerais.

A $1^{gr},5$ environ de minerai finement pulvérisé et exactement pesé dans une capsule en platine couverte, on ajoute peu à peu une dizaine de centimètres cubes d'acide azotique ($D = 1,33$) et on abandonne le mélange, à une douce chaleur, pendant une douzaine d'heures. On épuise le résidu, — dont la majeure partie de l'acide en excès est éliminé, — dans la capsule même, par l'eau chaude et l'on filtre le liquide décanté à travers un petit filtre. Sans s'inquiéter si le liquide filtré est un peu trouble, on lui ajoute une quarantaine de centimètres cubes d'une solution d'acétate de soude au dixième ; on porte le mélange à l'ébullition et l'on filtre, pour séparer un précipité ferrugineux. Dans le liquide filtré, on précipite l'argent par HCl employé en léger excès. Quant au précipité ferrugineux, on le dissout dans l'acide chlorhydrique et l'on ajoute la solution au produit de l'épuisement, vers 80°, du résidu insoluble dans l'eau, par une soixantaine de centimètres cubes d'un mélange de volumes égaux d'acide chlorhydrique fumant et d'eau. Après lavage à l'eau bouillante, on ajoute au liquide filtré clair celui provenant

(1) *Fresenius*, 6e éd. française, p. 975.

de la filtration de AgCl et assez d'eau pour avoir $1^{lit},5$ de liquide qu'on chauffe vers 70° et sature de H^2S, puis l'on filtre après un jour.

La partie insoluble dans HCl contient le quartz, les silicates insolubles et la majeure partie du sulfate de baryte. On peut, après calcination et pesée, y doser SiO^2 par différence, par un traitement à l'acide fluorhydrique.

Quant au précipité formé par l'hydrogène sulfuré, on le filtre sur un filtre taré, on le lave et on le détache aussi complètement que possible du filtre pour traiter le magma aqueux, contenant environ 50 cc. d'eau, par 6 cc. d'une solution concentrée de sulfure d'ammonium sulfuré (ou, en présence de cuivre, de sulfure de sodium sulfuré), à une température inférieure à celle de l'ébullition; on décante le liquide à travers le filtre taré, puis on traite encore le résidu, à trois ou quatre reprises, à chaud, avec très peu d'eau contenant $0^{cc},5$ de sulfure sulfuré; finalement on lave à l'eau pure et, après avoir changé de récipient, à l'alcool, etc. (comme il a été dit dans la note précédente); on sèche le précipité dans le vide, sur l'acide sulfurique, et on le pèse.

Le précipité de sulfure de plomb peut renfermer du sulfure cuivrique et aussi une très petite quantité de sulfure d'argent. Ce dernier métal se détermine en traitant une partie aliquote du précipité par le fer, au rouge, en milieu alcalin et en soumettant le bouton métallique obtenu à la coupellation (1). Quant au cuivre, — si le minerai en contient, — il faut le séparer du plomb en transformant une partie aliquote du précipité de sulfure en sulfate, par l'acide azotique, puis, après addition d'un peu d'acide sulfurique et d'une goutte d'acide chlorhydrique, séparer le sulfate de cuivre soluble dans l'eau alcoolisée.

La solution sulfureuse obtenue précédemment contient l'arsenic et l'antimoine; on l'acidule légèrement par l'acide chlorhydrique, puis on filtre immédiatement et lave le précipité à l'eau, à l'alcool, etc.; le précipité sensiblement débarrassé de soufre est alors séché puis traité, à l'ébullition, par un mélange de 2 vol. HCl fumant et 1 vol. d'eau (environ 60 cc. de liquide en tout). Dans la solution chlorhydrique étendue à un litre, on précipite l'antimoine à l'état de sulfure pour le doser ensuite sous cette forme. Quant au sulfure d'arsenic insoluble, mélangé à un peu de soufre, on le dissout dans

(1) Des traces d'or se rechercheraient également par la coupellation, mais en opérant sur le minerai lui-même. Repris par l'acide azotique, le petit grenaille d'argent laisserait l'or comme résidu.

l'acide azotique (D = 1,33) bouillant et on dose l'arsenic à l'état d'arséniate ammoniaco-magnésien ($AsO^4NH^4Mg + 0,5H^2O$ à 102°). Il est nécessaire de redissoudre le précipité d'arséniate et de le reprécipiter en n'ajoutant qu'une petite quantité de mixture magnésienne. Dans les eaux-mères des précipités d'arséniate se trouvent encore de petites quantités d'arsenic et d'antimoine qu'on précipite par H^2S, en liqueur acide, et sépare comme il vient d'être dit.

Le liquide séparé par filtration du précipité de PbS, etc., peut encore renfermer du fer, du zinc et du calcium. On en expulse H^2S par ébullition, puis on concentre la solution au tiers de son volume, on l'oxyde par le brome et on l'alcalinise par l'ammoniaque; le précipité de Fe^2O^3 formé doit être redissous dans le moins possible d'acide chlorhydrique pour en séparer un peu de sulfate de baryte, — si le minerai en contient, — puis la solution est reprécipitée par NH^3 en présence d'un peu de NH^4Cl. Le zinc se dose à l'état de sulfure et le calcium, à l'état de chaux, après précipitation à l'état d'oxalate. Après la séparation de ce dernier métal, le liquide filtré est évaporé à sec, le résidu est calciné et repris par un peu d'acide chlorhydrique étendu pour séparer éventuellement encore un peu de sulfate de baryum.

II. — Les corps accompagnant généralement la galène dans ses minerais sont, outre les produits d'altération du sulfure de plomb, tels que l'anglésite et la cérusite, le quartz et des silicates, la blende, la calcite, la fluorine, la barytine, la pyrite; enfin, dans certaines variétés, on rencontre, en outre, de l'arsenic et de l'antimoine. Les galènes argentifères renferment de 0,01 à 1 0/0 d'argent environ.

Afin de contrôler la méthode d'analyse précédemment décrite, j'ai fait un mélange intime des composés porphyrisés suivants : pyrite martiale crist. (sans cuivre et à 46,44 0/0 Fe) 0gr,685, fluorine pure 1gr,195, quartz pur 0gr,649, $BaSO^4$ crist. pur 3gr,217, $CaCO^3$ crist. pur 0gr,313, ZnS, à 97 0/0 de sulfure, 0gr,714, As^2S^3 pur 0gr,188, Sb^2S^3 pur 0gr,276, Ag^2S précipité et séché dans le vide 0gr,337. Les six derniers corps ont été obtenus artificiellement.

On a fait deux essais A et B; dans le premier, on a analysé un mélange composé de 0gr,5956 PbS à 0,15 0/0 d'eau et de 0gr,6122 du mélange précédent; dans le second, le mélange analysé se composait de 0gr,7084 du même sulfure de plomb et de 0gr,6073 du mélange précédent.

Voici les résultats obtenus :

	Essai A.		Essai B.	
	Calculé	Trouvé.	Calculé.	Trouvé.
	gr	gr	gr	gr
Pb	0,5148	0,5197	0,6081	0,6135
Ca	0,0597	0,0606	0,0592	0,0590
Zn	0,0376	0,0370	0,0373	0,0372
Fe	0,0257	0,0281	0,0255	0,0285
As	0,0093	0,0075	0,0092	0,0085
Sb	0,0159	0,0146	0,0158	0,0154
Ag	0,0237	0,0203	0,0235	0,0224
SiO^2	0,0525	0,0514	0,0520	0,0498
$BaSO^4$	0,2600	0,2631	0,2579	0,2525

N° 255. — Modes de formation et de préparation des aldéhydes saturées de la série grasse ; par M. L. BOUVEAULT.

Les aldéhydes de la série grasse sont souvent intéressantes par elles-mêmes; de plus l'extrême plasticité de leurs molécules en fait des agents de synthèse des plus importants. Il y a longtemps que je cherche à rendre aisée et peu coûteuse leur préparation. J'ai cru avoir résolu le problème après avoir trouvé, en collaboration avec M. Blanc, un procédé des plus pratiques pour l'obtention des alcools primaires, mais j'ai rencontré à l'oxydation de ces derniers des difficultées inattendues. J'ai été ainsi conduit à me livrer à une révision bibliographique, critique et parfois expérimentale des modes de formation et des méthodes de préparation de ces aldéhydes. Je donne ici le résultat de mes recherches, m'excusant d'avance dans le cas où quelques travaux rentrant dans mon programme m'auraient échappé. Les recherches bibliographiques sur des généralités se rapportant à tous les corps d'une même fonction ne sont nullement facilitées par la disposition actuelle des répertoires. Il faut chercher dans chaque répertoire chacun des corps appartenant à la fonction en question. Il est impossible de n'en pas oublier.

Les diverses méthodes d'obtention des aldéhydes peuvent être classées en 7 groupes. On peut en effet obtenir une aldéhyde par *hydrolyse*, *hydratation*, *isomérisation*, *déshydratation*, *oxydation*, ou *hydrogénation* de substances ayant une chaîne carbonée identique à la sienne. En partant d'une matière première contenant plus d'atomes de carbone que l'aldéhyde obtenue, on emploie une méthode de *dégradation* ou *analytique*, dans le cas contraire une méthode *synthétique*.

Méthodes par hydrolyse. — Tous les dérivés des aldéhydes, acétals, imines, oximes, hydrazones, phénylhydrazones, semicarbazones etc., sont susceptibles de régénérer les aldéhydes correspondantes par hydrolyse, quand on les traite par les acides sulfurique ou chlorhydrique étendus et bouillants.

Cette opération ne peut constituer une véritable préparation des aldéhydes que si la matière première en question n'a pas été préparée avec l'aldéhyde correspondante. L'obtention d'un de ces dérivés aldéhydiques sera dans ce qui suit considérée comme étant celle de l'aldéhyde même.

Une seule classe de corps serait susceptible de fournir des aldéhydes par pure hydratation ; ce sont les hydrocarbures acétyléniques monosubstitués R-C≡CH ; ils fournissent en réalité les acétones R-CO-CH³. Quant à l'acétylène lui-même, il donne naissance au contact de l'acide sulfurique à 80 0/0 à un mélange réducteur, d'où l'on a pu extraire une petite quantité d'aldéhyde crotonique, mais dont l'étude est jusqu'ici demeurée incomplète [M. Berthelot, *An. Ph. Ch.* (3), t. **67**, p. 56 ; *Bull.*, t. **27**, p. 541 ; A. Eltekoff et G. Lagermark, *D. ch. G.*, **10**, p. 637 ; *Bull.*, t. **28**, p. 107 et t. **31**, p. 489]. En revanche, au contact du bromure de mercure, et de l'eau, l'acétylène se transforme nettement en aldéhyde (M. Kutscheroff, *D. ch. G.*, t. **14**, p. 1540 ; *Bull.*, t. **36**, p. 338 et t. **37**, p. 493).

Plus récemment, en chauffant avec de l'eau à 325° de l'acétylène ou mieux un acide susceptible d'en fournir par sa décomposition, l'acide acétylène dicarbonique, M. Desgrez l'a transformé en paraldéhyde contenant une petite quantité d'aldéhyde non polymérisée [M. Desgrez. *Thèse* p. 10 ; *Bull.* (3), t. **11**, p. 302].

Méthodes par isomérisation. — Deux sortes de corps peuvent s'isomériser en aldéhydes : les homologues substitués en β de l'alcool vinylique

$$R\text{-}CH{=}CH(OH) \quad \text{et} \quad \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>\!C{=}CH(OH),$$

et les homologues de l'oxyde d'éthylène

$$\underset{\diagdown\ \diagup \atop O}{R\text{-}CH\text{-}CH^2} \quad \text{et} \quad \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>\!\underset{\diagdown\ \diagup \atop O}{C\text{—}CH^2}.$$

En réalité on n'a jamais obtenu avec certitude, ni l'alcool vinylique, ni aucun de ses homologues, mais on a souvent préparé leurs

éthers halogénés R-CH=CHCl(Br,I) et leurs éthers oxydes

$$R\text{-}CH{=}CH\text{-}O\text{-}R'.$$

Quand on tente de saponifier ces éthers pour obtenir les alcools, ce qui se fait dans le premier cas par chauffage avec de l'eau et de la litharge, dans le second cas par chauffage avec de l'acide chlorhydrique étendu, on obtient de plano l'aldéhyde corrrespondante [A. Eltekoff, *D. ch. G.*, t. **10**, p. 706 et 1902; *Bull.* (2), t. **28**, p. 105, 108 et 560; M. Scheschukoff, *Journ. russe*, t. **16**, p. 494 et 502, *Bull.* (2), t. **41**, p. 313 et t. **43**, p. 127].

MM. Lwoff et Scheschukoff ont même pu isomériser en aldéhyde isobutyrique un alcool non saturé de la série allylique, l'isopropénylcarbinol $\begin{matrix}CH^3\\CH^2\end{matrix}\!\!>\!C\text{-}CH^2OH$ en l'abandonnant à la température ordinaire avec de l'acide chlorhydrique étendu. Mais ils ont obtenu dans la même réaction le produit d'hydratation de cet alcool, l'isobutylèneglycol $\begin{matrix}CH^3\\CH^2\end{matrix}\!\!>\!\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}\text{-}CH^2OH$; il est donc très vraisemblable que la formation de l'aldéhyde est due à la déshydration de ce dernier et rentre dans la réaction que nous étudions plus loin [*Journ. russe*, t. **16**, p. 502; *Bull.* (2), t. **43**, p. 113].

MM. Sabatier et Senderens ont également transformé isomériquement l'alcool allylique en aldéhyde propionique, en le faisant passer sur du cuivre réduit à basse température et chauffé entre 180 et 300° (*C. R.*, t. **137**, p. 301). Cette intéressante observation n'a pu être généralisée à cause de la difficulté que l'on éprouve à se procurer les alcools non saturés αβ homologues de l'alcool allylique.

L'isomérisation des homologues de l'oxyde d'éthylène, qu'on appelle aussi oxydes des glycols α, peut se faire des deux manières suivantes :

$$\underset{\displaystyle O}{\underset{\diagdown\ \diagup}{R\text{-}CH\text{-}CH^2}} = R\text{-}CH^2\text{-}CHO,$$

$$= R\text{-}CO\text{-}CH^3.$$

On constate en effet souvent la formation simultanée de l'aldéhyde et de l'acétone isomériques. On obtient exclusivement l'aldéhyde quand R représente un radical aromatique ou dans le cas des dérivés disubstitués dissymétriques:

$$\begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!\!>\!\underset{\displaystyle O}{\underset{\diagdown\ \diagup}{C\text{—}CH^2}} = \begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!\!>\!CH\text{-}CHO.$$

Cette isomérisation se fait de 150 à 200° par chauffage avec de l'eau en vase clos en présence de petites quantités d'acide chlorhydrique, ou de sels tels que les chlorures de zinc et même de plomb. Elle a lieu dès la température ordinaire avec un vif échauffement au contact du chlorure de zinc fondu. Le chauffage avec de l'eau pure, même à 230°, ne suffit pas à provoquer l'isomérisation; la chaleur sèche ne réussit à la produire qu'entre 500 et 600°(1); mais l'action catalytique de l'alumine pulvérulente abaisse la température de transformation entre 200 et 300° [Kaschirski, *Journ. russe*, t. **33**, p. 76; *Bull.* (2), t. **28**, p. 350; Krassouski, *Journ. russe*, t. **33**, p. 791, t. **34**, p. 287, 543, 556; *Bull.* (3), t. **28**, p. 693, t. **30**, p. 213, 681 et 682; W. Ipatief, *D. ch. G.*, t. **36**, p. 2016; *Bull.* (3), t. **32**, p. 373].

Méthodes par déshydratation. — Les déshydratants acides transforment les glycols primaires-secondaires en un mélange d'aldéhydes et d'acétones, les glycols primaires-tertiaires en aldéhydes

$$R\text{-}CH(OH)\text{-}CH^2OH = R\text{-}CH^2\text{-}CHO + H^2O,$$
$$= R\text{-}CO\text{-}CH^3 + H^2O,$$

$$\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>\!C(OH)\text{-}CH^2OH = \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>\!CH\text{-}CHO + H^2O.$$

On provoque cette réaction en les chauffant avec du chlorure de zinc solide (Wurtz) ou avec de l'acide sulfurique étendu. On admet généralement qu'il y a d'abord transformation en oxyde de glycol Krassowski, qui, dans ces conditions s'isomérise.

Les éthers di-et monohologénés de ces glycols se transforment aussi en aldéhydes quand on les chauffe en tube scellé avec de l'eau (Carius et Linnemann) ou mieux avec de la litharge (Eltekoff). La transformation est particulièrement aisée dans le cas des éthers iodhydriques (Charon et Paix-Séailles). Il y a d'abord hydratation à l'état de monohalohydrine, qui donne très facilement l'oxyde de glycol que la solution de sel de plomb isomérise aussitôt. [A. Würtz, *C. R.*, t. **47**, p. 346; *Bull.*, P. T., p. 65; *Ann. Phys. Chim.* (3), t. **55**, p. 423, 451, 467; Carius, *Ann. chim.*, t. **131**, p. 237, t. **131**, p. 172; *Bull.*, t. **3**, p. 193; E. Linnemann *Am. Ch.*, t. **163**, p. 58, t. **192**, p. 2 et 36, t. **162**, p. 61; *Bull.* t. **31**, p. 363; E. Linnemann

(1) M. Tiffeneau a reconnu, au cours d'un travail encore inachevé, que certains oxydes de glycols aromatiques s'isomérisent par la simple distillation en homologues de l'aldéhyde phénylacétique (communication particulière).

et E. von Zotta *Ann. Ch.*, t. **162**, p. **33**; *Bull.*, t. **17**, p. **515**, A. Eltekoff *Bull.* t, **29**, p. 536; M. Scheschukoff, *Bull.*, t. **43**, p. **112**].

Les monoiodhydrines peuvent prendre naissance en traitant les hydrocarbures éthyléniques par l'iode et l'oxyde de mercure humides. Dans le cas de certains composés aromatiques mixtes, ces iodhydrines perdent leur molécule d'acide iodhydrique au contact de l'oxyde de mercure en excès et donnent naissance à une aldéhyde par suite d'une transformation moléculaire, qui a le plus grand rapport avec l'isomérisation pinacolique

$$2OCH^3\text{-}C^6H^4\text{-}CH{=}CH\text{-}CH^3 + HgO + 2I^2 + H^2O$$
$$= 2OCH^3\text{-}C^6H^4\text{-}CH(OH)\text{-}CHI\text{-}CH^3 + HgI^2,$$

$$OCH^3C^6H^4\text{-}CH(OH)\text{-}CHI\text{-}CH^3 = HI + OCH^3C^6H^4\text{-}\underset{\diagdown\,O\,\diagup}{CH\text{-}CH}\text{-}CH^3,$$

$$OCH^3C^6H^4\text{-}\underset{\diagdown\,O\,\diagup}{CH\text{-}CH}\text{-}CH^3 = \underset{\underset{O}{\|}}{CH}\text{-}\overset{\overset{C^6H^4\text{-}OCH^3}{|}}{CH}\text{-}CH^3$$

[J. Bougault, *Bull.* (2), t. **23**, p. 764 et *Thèse*, p. **31**]. A. Béhal et M. Tiffeneau, *C. R.*, t. **132**, p. 561). Les mono-éthers oxydes de glycols sont aussi susceptibles d'être transformés en aldéhydes, cela vient d'être établi pour des éthers de glycols primaires-tertiaires par MM. Béhal et Sommelet (*C. R.*, t. **38**, p. 89; *Bull.* (3), t. **31**, p. 301).

$$\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>\underset{\underset{O\,\vdots\,H}{|}}{C}\text{-}CH^2\text{-}\vdots\text{-}OC^2H^5 = C^2H^6O + \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>CH\text{-}CHO.$$

Il suffit de chauffer l'éther avec de l'acide oxalique desséché. Nous indiquerons dans la partie synthétique comment ces éthers peuvent être obtenus.

On voit que ces méthodes de déshydratation et d'isomérisation ont entre elles des rapports très étroits. Elles ont très grand intérêt au point de vue théorique, mais, sauf exception, exigent comme matières premières des substances trop peu répandues pour pouvoir servir de base à des procédés de préparation.

Méthodes par oxydation. — La déshydrogénation des alcools primaires est le procédé fondamental d'obtention des aldéhydes à qui il a donné leur nom. Réalisée pour la première fois par Döberreiner sur l'alcool ordinaire, elle fut complètement élucidée par J. Lie-

big (*Ann. Ch.*, t. 1, p. 185, t. 5, p. 25, t. 14, p. 133, t. 22, p. 273), qui employa comme agents de déshydratation, le noir de platine, le chlore et, en présence d'acide sulfurique, le bioxyde de manganèse et le bichromate de potassium.

Ce procédé fut appliqué principalement par I. Pierre et E. Puchot (*C. R.*, t. 70, p. 434; *Bull.*, t. 14 p. 396) et amélioré par A. Pfeiffer (*D. ch. G.*, t. 3, p. 699; *Bull.*, t. 18, p. 317), qui trouva qu'il y avait avantage à remplacer le bichromate par l'acide chromique.

Il se forme toujours dans ces oxydations une quantité importante de produits secondaires, qui sont des acétals et des acides dans le cas des alcools méthylique et éthylique, des acides et des éthers dans le cas des autres alcools, des acétones de structure plus simple dans certains cas particuliers (E. Schwartz, *D. ch. G.*, t.7 , p. 136; *Bull.*, t. 23, p. 507). On diminue la formation de ces produits accessoires en faisant tomber le mélange oxydant dans l'alcool à oxyder (Fossek, *Mon. f. Chem.*, t. 2, p. 614; J. Bouveault et Rousset, *Bull.*, t. 11, p. 300).

Tant que l'aldhéhyde est assez volatile pour distiller grâce à l'élévation de la température produite par la réaction, le rendement est satisfaisant (il est encore de 50 0/0 dans la préparation de l'aldéhyde isovalérique); mais quand par suite de l'élévation du poids moléculaire, l'aldéhyde devient difficilement entrainable par la vapeur d'eau, elle est oxydée à son tour.

J'ai fait tomber la quantité calculée de mélange chromique dans 25 gr. d'alcool décylique normal maintenu au bain-marie. Une réaction très vive se déclare et le mélange chromique est réduit presque instantanément à chaque addition. Il ne s'est pas fait d'aldéhyde en quantité suffisante pour la pouvoir caractériser. J'ai obtenu une petite quantité d'acide et un excellent rendement en décanoate de décyle, liquide incolore, d'une odeur faible, bouillant sans décomposition à 207° sous 8 mm., et qui, par refroidissement, se prend en une masse de cristaux fondant à 6°. Trouvé : C, 76.92; H, 12.86 — calculé pour $C^{30}H^{60}O^2$: C, 76.9; H, 12.8.

J'ai été plus heureux en faisant tomber une solution acétique d'acide chromique dans une solution également acétique et refroidie d'alcool myristique. J'ai obtenu un rendement de 25 0/0 en aldéhyde.

On a cherché d'autres oxydants pour déshydrogéner les alcools primaires. Je ne parle que pour mémoire de l'emploi de l'air à chaud en présence d'un corps poreux, métal, oxyde ou coke, ce procédé n'étant applicable qu'à l'alcool méthylique [A. W. Hofmann, *D. ch. G*, t. 2, p. 152; *Bull.*, t. 12, p. 352; B. Tollens,

D. ch. G., t. **15**, p. 1629; t. **16**, p. 917; *Bull.*, t. **38**, p. 614 et t. **41**, p. 53; O. Lœw, *J. f. p. C.* (2), t. **33**, p. 321; *Bull.*, t. **46**, p. 655; A. Trillat (3), t. **4**, p. 105]. Le chlore ne semble pas réussir; on peut, au contraire, obtenir des aldéhydes par l'action de l'anhydride azoteux et du peroxyde d'azote sur les alcools (J. Berend Cohen et H. Thornton Calvert, *Chem. soc.*, t. **71**, p. 1050; J. Berend Cohen et W. Harrison, *Chem. soc.*, t. **71**, p. 1058; *Bull.*, t. **20**, p. 19). J'ai constaté que les rendements en aldéhydes deviennent très mauvais quand augmente le poids moléculaire des alcools; pour un alcool donné ils sont meilleurs avec l'acide chromique en solution acétique. Tout récemment [*D. ch. G.*, t. **36**, p. 1934 et 3658; *Bull.* (3), t. **32**, p. 371 et 503]. M. C. Harries a réussi à provoquer l'oxydation des alcools primaires en aldéhydes au moyen d'oxygène fortement ozonisé. Cette méthode, très intéressante en principe, n'a pas encore été généralisée.

J'ai cherché à produire rationnellement des aldéhydes en décomposant des éthers nitreux ou nitriques à l'état naissant. Je n'ai obtenu que des résultats nuls ou médiocres, les moins mauvais en faisant tomber dans l'alcool refroidi des cristaux des chambres de plomb.

Les amines monosubstituées correspondant aux alcools primaires sont également capables de fournir par oxydation des aldéhydes. Depuis longtemps Carstanjen a fait voir que l'éthylamine oxydée par le permanganate de potassium donne l'aldéhyde ordinaire [*J. f. p. C.* (1), t. **89**, p. 486; *Bull. soc. chim.*, P. V, p. 616; plus récemment M. Berg [C. R., t. **114**, p. 483; *Ann. Ph. Ch.* (7), t. **3**, p. 345; *Bull. soc. chim.* (3), t. **7**, p. 347 et 546], a préparé des aldéhydes à l'aide des amines disubstituées, grâce à un processus du même genre.

La diisobutylamine, traitée par les hypochlorites fournit la diisobutylchloramine que la potasse transforme en isobutylidène-isobutylamine.

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>\!CH\text{-}CH^2\text{-}N(Cl)\text{-}CH^2\text{-}CH\!<\!\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}$$

$$= HCl + \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>\!CH\text{-}CH{=}N\text{-}CH^2\text{-}CH\!<\!\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}.$$

Cette dernière est aisément dédoublée par les acides minéraux étendus en monoisobutylamine et aldéhyde isobutylique.

On pouvait espérer que l'oxydation des hydrocarbures éthyléniques à double liaison terminale donnerait naissance à des aldéhy-

des. Cela n'arrive que dans le cas de l'éthylène ; dans tous les autres ont obtient une acétone.

$$R\text{-}CH{=}CH^2 + O = R\text{-}CO\text{-}CH^3$$

(M. Berthelot, *Bull. soc. chim.*, t. **11**, p. 374 et t. **28**, p. 339).

C'est aussi par un processus d'oxydation interne que la solution de nitréthane sodé est dédoublée en aldéhyde par l'acide sulfurique étendu.

$$2CH^3\text{-}CH{=}\underset{\underset{O}{\|}}{N}\text{-}ONa + SO^4H^2 = 2CH^3\text{-}CHO + N^2O + SO^4Na^2 + H^2O$$

(J. U. Nef. *Ann. ch.*, t. **280**, 263; *Bull. Soc chim.* (1), t. **14**, p. 382).

Tous les procédés que nous venons de passer en revue déshydrogènent en oxydant ; on peut aussi déshydrogéner sans oxyder, par une simple décomposition. On sait depuis longtemps que la pyrogénation des alcools donne naissance à une certaine quantité d'aldéhyde. MM. P. Sabatier et J. Senderens (*C. R.*, t. **136**, p. 738, 921, 983), ont transformé cette vague observation en une très intéressante méthode de préparation.

En faisant passer les vapeurs des alcools primaires à des températures variables pour chacun d'eux, mais comprises entre 200 et 350° sur du cuivre pulvérulent et fraîchement réduit, ils ont provoqué leur dédoublement très net en hydrogène et aldéhydes.

Le procédé qui est excellent pour les premiers termes de la série devient moins bon pour les alcools plus compliqués. Son emploi semble plus particulièrement indiqué pour la préparation de l'aldéhyde isobutylique si pénible par les autres méthodes.

La décomposition des alcools en aldéhyde et en hydrogène par pyrogénation a fait aussi le sujet de recherches plus récentes de M. Ipatief. Ce savant qui opère avec des oxydes variés et à des températures plus élevées obtient des résultats intéressants ; mais pour une préparation sa méthode est loin d'être aussi avantageuse que celle de MM. Sabatier et Senderens [W. Ipatief, *Journ. russ.*, t. **34**, p. 182; *D. ch. G.*, t. **36**, p. 2003; *Bull. Soc. chim.* (3), t. **30**, p 20 et t. **32**, p. 372].

Méthodes par hydrogénation. — On a obtenu des aldéhydes saturées par hydrogénation des aldéhydes $\alpha\beta$ non saturées, des acides saturés, de leurs anhydrides et de leurs chlorures.

M. Lieben et ses élèves ont trouvé que les aldéhydes à radical primaire $R\text{-}CH^2\text{-}CHO$, se condensent, soit entre elles, soit avec

d'autres, au contact des alcalis étendus en donnant des aldéhydes αβ non saturées :

$$R'\text{-}CHO + R\text{-}CH^2\text{-}CHO = H^2O + \underset{\underset{R}{|}}{R'\text{-}CH=C\text{-}CHO}.$$

Ces dernières, hydrogénées en solution acide (acide sulfurique étendu et zinc, acide sulfurique et amalgame de sodium, ou acide acétique et limaille de fer), se transforment en un mélange d'aldéhyde saturée, d'alcool non saturé et d'alcool saturé :

$$\underset{\underset{R}{|}}{R'\text{-}CH=C\text{-}CHO} + H^2 = \underset{\underset{R'}{|}}{R'\text{-}CH^2\text{-}CH\text{-}CHO},$$

$$= \underset{\underset{R'}{|}}{R'\text{-}CH=CH\text{-}CH^2OH},$$

$$\underset{\underset{R}{|}}{R'\text{-}CH=C\text{-}CHO} + 2H^2 = \underset{\underset{R'}{|}}{R'\text{-}CH^2\text{-}CH\text{-}CH^2OH}$$

(A. Lieben et S. Zeisel, *Mon. f. Ch.*, t. **1**, p. 818 ; *D. ch. G.*, t. **13**, p. 2032 ; *Bull.* (2), t. **36**, p. 343 ; A. Herzig, *Mon. f. Ch.*, t. **3**, p. 120 ; A. Lieben et S. Zeisel, *Mon. f. Ch.*, t. **4**, p. 10 et t. **7**, p. 53 ; *Bull. soc. chim.* (2), t. **40**, p. 39 et t. **46**, p. 669 ; G. Rappenstrauch, *Mon. f. Ch.*, t. **8**, p. 108 ; *Bull. Soc. chim.*, t. **48**, p. 513).

La multiplicité des produits qui se forment dans cette hydrogénation exclut la possibilité d'un fort rendement pour chacun d'eux. L'ensemble des deux procédés de condensation et de réduction constitue une méthode synthétique des plus intéressantes et la première qui ait été trouvée.

MM. E. Fischer et E. Hoffa (*D. ch. G.*, t. **31**, p. 1990 ; *Bull.* 3, t. **20**, p. 927) ont donné récemment à propos d'une aldéhyde aromatique non saturée, un procédé d'hydrogénation qui réalise un perfectionnement très sensible de la méthode de M. Lieben. Ils ont transformé l'aldéhyde cinnamique en acétal et ont hydrogéné ce dernier au moyen du sodium et de l'alcool. L'hydrolyse de l'acétal hydrogéné a fourni de l'aldéhyde hydrocinnamique. Il serait du plus haut intérêt de généraliser l'emploi de cette méthode dans la série grasse.

L'hydrogénation des acides eux-mêmes n'a jamais pu être réalisée directement, mais on a été plus heureux avec leurs sels. Depuis longtemps Limpricht et ensuite Piria, ont, en calcinant

les sels de calcium des acides gras avec le formiate de calcium, préparé les aldéhydes correspondantes :

$$\begin{matrix} R\text{-}CO\text{-}O\text{-}CO \\ \qquad\qquad | \\ H\text{-}CO\text{-}O \end{matrix} = R\text{-}CHO + CO^3Ca$$

(H. Limpricht, *Ann. Ch.*, t. **97**, p. 368 ; *Bull. Soc. chim.*, t. **1**, p. 181 ; Piria, *Ann. Ch*,, t. 100, p. 101).

Cette méthode a l'avantage d'employer la plus répandue des matières premières, c'est-à-dire des acides, mais elle a le grand inconvénient de ne donner que de faibles rendements et des produits d'une purification difficile.

Cette méthode si laborieuse n'en a pas moins servi de base au mémorable travail de MM. Lieben et Rossi, qui a permis de fixer par la synthèse la constitution des alcools primaires, aldéhydes et acides normaux jusqu'à la série en C^7, travaux poursuivis ensuite par M. Krafft pour les corps à poids moléculaire plus élevé (A. Lieben et A. Rossi, *C. R.*, t. **68**, p. 1561 ; *Bull. Soc. chim.* (2), t. **12**, p. 468, t. **14**, p. 396, t. **16**, p. 115 ; *Ann. Ch.*, t. **158**, p. 137 ; A. Lieben et G. Janecek, *Ann. Ch.*, t. **187**, p. 126 ; *Bull. Soc. chim.*, t. **30**, p. 33 ; F. Krafft, *D. ch. C.*, t. **13**, p. 1413 ; *Bull. Soc. chim.*, t. **35**, p. 679).

M. Bogouch (*Jour. russ.*, t. **7**, p. 17 ; *Bull. Soc. chim.*, t. **23**, p. 264) remplace dans la réaction de Limpricht-Piria le formiate par l'oxalate de calcium. Dans le cas des acides à poids moléculaires élevés, M. Krafft améliore les rendements en remplaçant les sels de calcium par ceux de baryum et en opérant la pyrogénation dans le vide.

La première idée de réduire un chlorure d'acide appartient à M. E. Lippmann (*Bull. Soc. chim.* (2), t. **4**, p. 249), qui obtint l'alcool benzylique en faisant passer un courant d'acide chlorhydrique sec dans du chlorure de benzoyle recouvrant de l'amalgame de sodium liquide. M. E. Linnemann obtint ensuite les alcools éthylique, propylique et butylique en traitant par l'amalgame de sodium à 5 0/0 les anhydrides des acides correspondants. Dans le premier cas, il nota l'odeur d'aldéhyde [E. Linnemann, *Ann. Ch.*, t. **148**, p. 249 et 251 ; t. **161**, p. 18 ; *Bull. Soc. chim.* (2), t. **12**, p. 272 et 274 ; t. **17**, p. 161 ; *J. f. p. C.* (2), t. **3**, p. 78 et 102]. Presque aussitôt M. A. Saytzeff reconnait qu'on a de meilleurs rendements en remplaçant les anhydrides par les chlorures, surtout en ajoutant au chlorure l'acide correspondant ou de l'acide

acétique cristallisable. Il n'obtint, d'ailleurs, jamais d'aldéhyde par ce procédé, mais des alcools primaires et la butyrolactone [A. Saytzeff, *J. f. p. C.*, 1870, t. **105**; *Zeit. f. Chem.*, t. **5**, p. 551 et t. **6**, p. 105; *J. f. p. C.*, t. **3**, p. 427 et t. **7**, p. 327; *Ann. Ch.*, t. **171**, p. 258; *D. ch. G.*, t. **13**, p. 1061; *Bull. Soc. chim.* (2), t. **13**, p. 147, t. **14**, p. 51, t. **22**, p. 187, t. **35**, p. 681 et t. **37**, p. 540].

Au contraire M. A. Baeyer (*D. ch. G.*, t. **2**, p. 98; *Bull. Soc. chim.* (2), t. **12**, p. 472) traitant le chlorure de valéryle par l'amalgame de sodium et l'acide oxalique reconnaît la formation d'aldéhyde, d'acide valérique et de valérianate d'amyle, les mêmes produits, dit-il, que donne l'oxydation de l'alcool amylique. C'est M. P. Tissier (*Thèse*, t. **32**, p. 20; *Bull. Soc. chim.* (3), t. **5**, p. 831) qui se servit pour la première et, je crois aussi, l'unique fois de la méthode de Saytzeff pour la préparation d'une aldéhyde nouvelle, l'aldéhyde triméthylacétique, et de l'alcool correspondant.

Je signalerai enfin que M. Freundler a obtenu récemment les aldéhydes éthylique et butylique en traitant les chlorures d'acides dissous dans l'éther anhydre par un couple zinc-cuivre obtenu par réduction au moyen de l'hydrogène d'un mélange de zinc et d'oxyde de cuivre. Il explique cette formation par la présence d'hydrogène occlus [*Bull. Soc.* (3), t. **23**, p. 899 et t. **25**, p. 2].

Méthodes par dégradation. — La décomposition des acides-alcools secondaires donne des aldéhydes en diverses circonstances. Leur décomposition pure et simple donne les aldéhydes avec de l'acide formique ou ses produits de destruction :

$$R\text{-}CH(OH)\text{-}CO^2H = R\text{-}CHO + HCO^2H = R\text{-}CHO + H^2O + CO.$$

En présence de certains oxydants doux, l'aldéhyde est accompagnée d'acide carbonique :

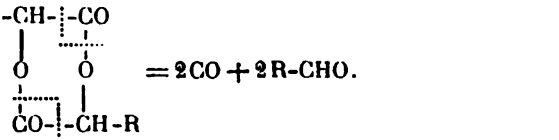
$$R\text{-}CH(OH)\text{-}CO^2H + O = R\text{-}CHO + CO^2 + H^2O.$$

La décomposition pyrogénée de l'acide lactique et de son sel de cuivre ont fourni à Engelhardt de l'aldéhyde ordinaire (*Ann. Ch.*, t. **65**, p. 359 et t. **76**, p. 241).

L'action de l'acide sulfurique plus ou moins étendu ou de l'acide chlorhydrique sous pression a donné, avec l'acide glycolique de l'aldéhyde formique, avec l'acide lactique de l'aldéhyde ordinaire, avec d'autres acides alcools des aldéhydes plus compliquées (Pelouze, *Ann. Ch.*, t. **53**, p. 121; Heintz, *Ann. Ch.*, t. **138**, p. 40; *Bull. Soc. chim.*, t. **6**, p. 211; T. Erlenmeyer, *Zeitsch. f.*

Ch., t. **4**, p. 343 ; *Bull.*, t. **10**, p. 259 ; Ley et A. Popoff, *Ann. Ch.*, t. **174**, p. 64).

Tout récemment [*C. R.*, t. **138**, p. 697 ; *Bull. Soc. chim.* (3), t. **31**, p. 483], M. Blaise a étudié avec grand soin la pyrogénation des acides-alcools-secondaires et a pu en tirer une véritable méthode de préparation pour les aldéhydes de poids moléculaire élevé. Il a constaté que le chauffage transforme d'abord l'acide-alcool en un lactide qui se décompose ensuite en aldéhyde et oxyde de carbone.



Il ne se fait pas d'acide formique.

La méthode de dégradation par oxydation des acides-alcools a été employée d'abord par T. Liebig, qui obtint de l'aldéhyde en traitant l'acide malique par l'acide sulfurique et le bioxyde de manganèse (*Ann. Ch.*, t. **113**, p. 15).

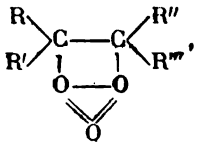
M. A. von Baeyer régularisa cette méthode en remplaçant l'acide sulfurique par l'acide phosphorique et le bioxyde de manganèse par le bioxyde de plomb. Il put ainsi obtenir de l'aldéhyde isobutylique [A. von Baeyer, *D. Ch. G.*, t. **29**, p. 1909 et t. **30**, 1962 ; *Bull.* (3), t. **16**, p. 1971 et t. **18**, p. 1199 ; A. von Baeyer et H. von Liebig, *D. Ch. G.*, t. **30**, 2110 ; *Bull.* (3), t. **20**, p. 908].

MM. P. Blaise et G. Guérin ont trouvé plus avantageux pour la préparation de l'undécanol d'employer l'acide sulfurique et le bioxyde de plomb [*Bull.* (3), t. **29**, p. 1202].

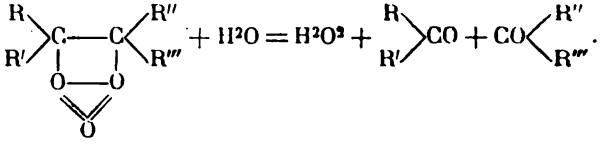
L'oxydation des hydrocarbures aromatiques non saturés les coupe à l'endroit de la double liaison en donnant une aldéhyde aromatique ; c'est ainsi qu'on obtient la vanilline par oxydation de l'isoeugénol, en particulier au moyen de l'ozone (Otto et Verley). Cette intéressante observation vient d'être étendue par M. C. Harries à la série grasse et lui a permis de préparer un certain nombre d'aldéhydes à fonction simple et à fonction complexe [C. Harries, *D. Ch. G.*, t. **36**, p. 1934, 2996, 3658, t. **37**, p. 839 et 2708 ; *Bull. Soc. chim.* (3), t. **32**, p. 371 et 503 ; C. Harries et P. Reichard, *D. Ch. G.*, t. **37**, p. 612 ; C. Harries et A. de Osa, *D. Ch. G.*, t. **36**, p. 2097 et t. **37**, p. 842 ; C. Harries et R. Weil, *D. Ch. G.*, t. **37**, p. 845 ; C. Harries et V. Weiss, *D. Ch. G.*, t. **37**, p. 3431].

Quand on fait passer un courant d'oxygène fortement ozonisé

dans un corps non saturé énergiquement refroidi, il fixe une molécule d'ozone et donne un ozonide :



extrêmement explosif. Si on opère en présence d'eau et à la température ordinaire, l'ozonide se décompose en naissant en eau oxygénée et deux molécules acétoniques ou aldéhydiques, si certains des radicaux sont remplacés par un atome d'hydrogène.



Méthodes synthétiques. — La première en date des méthodes synthétiques est celle de MM. Lieben et Zeisel, que j'ai déjà décrite comme méthode d'hydrogénation. Ce qui a empêché son emploi, c'est que ce sont les alcools et non pas l'aldéhyde saturée qui constituent le produit principal de l'hydrogénation des aldéhydes non saturées.

La modification, due à MM. E. Fischer et Hoffa, et citée plus haut, permettra sans doute de remédier à cet inconvénient.

J'ai donné récemment, en collaboration avec M. Wahl [*C. R.*, t. **135**, p. **41** ; *Bull.* (3), t. **29**, p. **519** et **643**] un procédé de synthèse graduel des aldéhydes grasses saturées, qui permet de remonter de l'aldéhyde R-CHO à son homologue supérieur R-CH^2-CHO. Ce procédé consiste à déshydrater au moyen de chlorure de zinc en solution acétique les produits de condensation des aldéhydes et du nitrométhane.

$$R\text{-}CH(OH)\text{-}CH^2\text{-}NO^2 = H^2O + R\text{-}CH{=}CH\text{-}NO^2.$$

Les hydrocarbures éthyléniques nitrés ainsi obtenus sont ensuite hydrogénés par l'amalgame d'aluminium ; on obtient avec la plus grande netteté l'oxime de l'aldéhyde homologue supérieure, d'où l'on peut aisément retirer l'aldéhyde.

$$R\text{-}CH{=}CH\text{-}NO^2 + 2H^2 = R\text{-}CH^2\text{-}CH{=}NOH + H^2O.$$

Cette méthode a l'inconvénient d'exiger comme matière première

une aldéhyde ; il serait beaucoup plus avantageux de partir d'un acide ou d'un alcool. La méthode que nous avons trouvée, M. Blanc et moi [*Bull.* (3), t. **31**, p. 666], rendant les alcools primaires sensiblement aussi abordables que les acides, j'ai fait porter tous mes efforts sur le remplacement de l'oxhydrile alcoolique par le groupement caractéristique des aldéhydes, cherchant à réaliser, au profit de ces dernières, ce qui a été réalisé pour les nitriles et les acides.

Il s'agissait de transformer RX en R-CHO.

La méthode de Grignard vint fort à point pour donner une direction à nos recherches. La transformation des nitriles en acétones suivant la méthode indiquée par M. E. Blaise (action des réactifs organo-magnésiens sur les nitriles) [*Bull.* (3), t. **25**, p. 99] laissait prévoir que la résolution du problème était possible.

Malheureusement l'acide cyanhydrique qui, en se condensant avec les dérivés magnésiens, devrait conduire aux aldéhydes, les décompose comme le ferait le gaz chlorhydrique. Il en est de même de la formiamide, comme l'a aussi constaté M. Béis (*C. R.*, t. **137**, p. 573) et d'une manière générale de tous les dérivés de l'acide formique contenant un atome d'hydrogène lié à un atome d'oxygène ou à un atome d'azote.

Il fallait donc employer un dérivé de l'acide formique ou de l'oxyde de carbone complètement bloqué. J'ai fait des essais infructueux avec les formimido-éthers $CH{\leqslant}^{NH}_{OR}$, la diphénylformamidine $CH{\leqslant}^{N\text{-}C^6H^5}_{NHC^6H^5}$, l'orthocrésylcarbylamine $CH^3\text{-}C^6H^4\text{-}N \backsimeq C$. J'ai enfin été plus heureux avec les formiamides disubstituées tant grasses qu'aromatiques, qui réagissent suivant le schéma :

$$H\text{-}CO\text{-}N\begin{matrix}R\\R\end{matrix} + R''\text{-}MgCl = R''\text{-}CH\begin{matrix}O\text{-}MgCl\\N\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\end{matrix}.$$

Quand on traite ensuite par les acides minéraux étendus, on a :

$$R''\text{-}CH\begin{matrix}O\text{-}MgCl\\N\begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\end{matrix} + HCl + H^2O$$

$$= R''\text{-}CHO + NH\begin{matrix}H\\R'\end{matrix}.HCl + MgCl^2 + H^2O.$$

L'étude détaillée de cette méthode, au sujet de laquelle j'ai déposé un pli cacheté à la Société chimique le 1er juin 1903, et

qui a fait le sujet d'une note à l'Académie des sciences (*C. R.*, t. **137**, p. 987), est l'objet du mémoire suivant.

La publication de ma note aux comptes rendus a été suivie presqu'immédiatement de celle d'un assez grand nombre de procédés pour la préparation des aldéhydes dont quelques-uns ont un certain rapport avec le mien.

MM. L. Gattermann et F. Maffezoli [*D. ch. G.*, t. **36**, p. 1152, *Bull. Soc. chim.* (3), t. **32**, p. 890] ont pu obtenir des aldéhydes en condensant les dérivés organo-magnésiens avec le formiate d'éthyle à une température voisine de — 50°.

$$H\text{-}CO\text{-}OC^2H^5 + R\text{-}MgCl = R\text{-}CHO + Mg\begin{matrix}Cl\\OC^2H^5\end{matrix}.$$

On sait qu'aux températures voisines de 0°, il se fait exclusivement l'alcool secondaire R-CH(OH)-R.

MM. Bodroux (*C. R.*, t. **138**, p. 93 et 700) et Tschitschibabin [*Journ. russe*, t. **35**, p. 222; *D. ch. G.*, t. **37**, p. 186; *Bull. Soc. chim.* (2), t. **32**, p. 613] ont trouvé simultanément que ces mêmes dérivés organo-magnésiens se condensent avec l'ortho-formiate d'éthyle en donnant un acétal :

$$CH\begin{matrix}OC^2H^5\\OC^2H^5\\OC^2H^5\end{matrix} + RMgCl = R\text{-}CH\begin{matrix}OC^2H^5\\OC^2H^5\end{matrix} + Mg\begin{matrix}OC^2H^5\\Cl\end{matrix}.$$

Enfin, M. Zelinski a trouvé que l'acide formique lui-même était capable de donner des aldéhydes avec les organo-magnésiens. Il se fait d'abord le sel mixte H-CO-O-Mg-Cl capable de réagir ensuite sur une nouvelle dose de réactif de Grignard (*Chem. Zeit.*, 1904, t. **1**, p. 303). Je ne cite que pour mémoire une observation de M. Zelinski (*Chem. Zeit.*, 1904, t. **1**, p. 423), qui a obtenu un peu d'aldéhyde à côté de produits acétoniques dans l'action du nickel carbonyle sur un dérivé organo-magnésien.

Nous avons vu plus haut comment MM. Béhal et Sommelet ont pu, au moyen de l'acide oxalique desséché, transformer en aldéhydes des mono-éthers-oxydes de glycols α; ils ont également imaginé une méthode synthétique permettant de préparer leur matière première (*C. R.*, t. **138**, p. 89; *Bull.*, t. **31**, p. 301). La condensation des dérivés organo-magnésiens avec l'éthoxy-acétate d'éthyle, réalisée simultanément dans un cas particulier par M. Palomaa (*Chem. Zeit.*, 5 janvier 1904) leur donne une série de glycols α primaires-tertiaires mono-éthylés $\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!>\!C\text{-}CH^2OC^2H^5$ que
$\quad\quad\quad

le chauffage avec l'acide oxalique desséché transforme en aldéhydes symétriques $\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!>\!CH\text{-}CHO$. La condensation de l'éthoxy-acétonitrile avec un dérivé magnésien fournit une acétone $R\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}OC^2H^5$ condensable à son tour avec un second dérivé magnésien pour donner le glycol $\begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!>\!C(OH)\text{-}CH^2\text{-}OC^2H^5$ que le même acide oxalique transforme en une aldéhyde de formule dissymétrique $\begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!>\!CH\text{-}CHO$.

En condensant les dérivés magnésiens avec la monochloracétone, M. Tiffeneau obtient des chlorhydrines de glycol $R\text{-}\overset{\displaystyle CH^3}{\underset{\displaystyle OH}{C}}\text{-}CH^2Cl$ [*C. R.*, t. **134**, p. 774; *Bull. Soc. chim.* (3), t. **29**, p. 1157] que les méthodes classiques (chauffage avec de l'eau et de l'oxyde de zinc) transformeront sans doute en aldéhydes.

Enfin, une dernière méthode dont le principe est dû à Erlenmeyer, mais qui n'avait été appliquée par lui qu'à l'aldéhyde phénylacétique (E. Erlenmeyer junior, *Ann. ch.*, t. **271**, p. 137) a été récemment exposée par M. Darzens [*Bull. Soc. chim.* (3), t. **29**, p. 1156]. Le chloracétate d'éthyle se condense avec les acétones de la série grasse et les aldéhydes aromatiques en présence d'éthylate de sodium :

$$\begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!>\!CO + CH^2Cl\text{-}CO^2C^2H^5 + C^2H^5ONa$$

$$= C^2H^6O + NaCl + \begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!>\!C\underset{O}{<}CH\text{-}CO^2C^2H^5.$$

La saponification de ces corps à la fois éthers-sels et oxydes de glycols α donne naissance aux acides correspondants, qui subissent la décomposition :

$$\begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!>\!C\underset{O}{<}CH\text{-}CO^2H = CO^2 + \begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!>\!CH\text{-}CHO.$$

Les procédés d'obtention des aldéhydes sont, comme on le voit, extrêmement nombreux. Il est probable que, lorsqu'elles auront été plus complètement étudiées, les diverses méthodes synthe-

tiques, surtout celles qui emploient les réactifs magnésiens, rendront les plus grands services. Parmi les méthodes de déshydrogénation, la méthode par catalyse et celle d'oxydation au moyen d'ozone, sont aussi particulièrement intéressantes.

N° 256. — Nouvelle méthode générale synthétique de préparation des aldéhydes; par M. L. BOUVEAULT.

Préparation des matières premières. — J'ai employé comme matières premières la diméthyl-, la diéthyl- et la pipéridyl-formamide, la méthyl- et l'éthyl-formanilide. Les trois alcalamides grasses se préparent avec la plus grande facilité et d'excellents rendements en chauffant des molécules égales d'acide et de base. On a immédiatement la formylpipéridine pure par la simple distillation, mais il n'en est pas de même de ses homologues inférieurs. Pour séparer de la formiamide disubstituée l'eau qui prend naissance, il faut distiller le mélange à la colonne à plusieurs reprises et ne retenir que la portion bouillante entre 10°, encadrant le point d'ébullition de la substance cherchée. Cette portion est ensuite soumise à l'action de la chaux vive pulvérisée et distillée dans le vide sur ce réactif. Au bout de deux distillations sur des quantités de chaux décroissantes le produit est pur.

La préparation de la diéthylformiamide est beaucoup plus avantageuse parce qu'elle se fait avec un meilleur rendement, qu'elle est préparée avec une base liquide, d'ailleurs moins coûteuse que la diméthylamine.

La formyldiéthylamine ainsi préparée constitue un liquide incolore, miscible à l'eau, possédant une odeur agréable qui ne rappelle ni l'acide formique, ni les amines, ni les amides. Elle bout à 68° sous 15 mm. Elle rougit très énergiquement le papier de tournesol bleu humide, même parfaitement pure et aussitôt après sa distillation sur la chaux. Elle se conserve sans altération.

La diéthylformiamide a été préparée pour la première fois par E. Linnemann (*Jahresbericht*, 1869, p. 567) qui le donne comme un liquide bouillant à 177-178°.

Les méthyl-et éthyl-formanilide sont connues depuis longtemps. Je les prépare en traitant la formanilide en solution dans l'alcool absolu par une molécule d'alcoolate de sodium et une molécule de l'iodure correspondant. L'opération se fait en vase clos à 100°. Le produit de la réaction est, après traitement par l'eau, soumis à la rectification dans le vide. Ces deux alcalamides s'obtiennent pures sans difficulté et bouillant la première à 133-134° sou-

20 mm., la seconde à 140° sous la même pression. La première cristallise et fond à 13°,5 (Norton et Linnemann ont trouvé 12°,5). Toutes deux jouissent de propriétés alcalines très nettes.

Marche d'une opération. — On peut employer à volonté les diverses formiamides disubstituées dont nous avons parlé; mais j'ai constaté qu'avec les formiamides aromatiques les rendements sont nettement affaiblis. Il vaut donc mieux se servir de la diéthylformamide, la moins coûteuse et la plus aisée à purifier des formiamides disubstituées grasses.

J'ai opéré avec les dérivés magnésiens du chlorure d'isobutyle, du chlorure d'isoamyle, du chlorocyclohexane, du bromobenzène et du chlorure de benzyle, ainsi qu'avec les chlorures d'octyle et de nonyle normal et le chlorure de β phényléthyle C^6H^5-CH^2-CH^2Cl.

On prépare à la manière habituelle le réactif de Grignard et on y fait tomber goutte à goutte la diéthylformiamide diluée dans l'éther anhydre La réaction est extraordinairement vive. Les rendements semblent améliorés quand on refroidit le réactif de Grignard dans un bon mélange réfrigérant.

En opérant avec les chlorures d'octyle et de nonyle, j'ai constaté que le rendement en aldéhyde était mauvais et qu'il restait beaucoup d'éther chlorhydrique inaltéré, ce qui montre que la formation du dérivé magnésien avait été tout à fait incomplète. Je crois qu'il serait avantageux de terminer cette réaction à chaud en ajoutant du toluène, comme le recommande M. Bodroux (*C. R.*, t. 138, p. 700), puis de laisser refroidir et de mettre dans le mélange réfrigérant avant d'introduire la diéthylformiamide.

Le produit de la réaction est traité par l'eau, qu'on additionne peu à peu d'acide sulfurique étendu, en évitant l'échauffement et agitant énergiquement, jusqu'à acidité franche. On décante la la couche éthérée qui contient l'aldéhyde; la couche aqueuse, additionnée d'alcali, est distillée dans un courant de vapeur d'eau, tant que le liquide passe fortement alcalin. On récupère ainsi presque toute la diéthylamine.

La distillation fractionnée de la couche éthérée donne l'aldéhyde R-CHO, plus ou moins mélangée à l'éther chlorhydrique HCl qui a servi de matière première. On l'obtient tout à fait pure en la combinant au bisulfite de sodium, agitant à l'éther la solution aqueuse du dérivé bisulfitique et décomposant ce dernier par un carbonate alcalin. Toutes les aldéhydes que j'ai préparées se combinent aisément au bisulfite contrairement aux aldéhydes très arborescentes de MM. Béhal et Sommelet.

Réactions secondaires. — L'aldéhyde n'est pas la seule substance qui prenne naissance dans la réaction que nous venons de décrire. On obtient également les produits secondaires de la réaction de l'éther RCl sur le magnésium, c'est-à-dire l'hydrocarbure R-R. Il se forme de plus, mais en petite quantité, un composé alcalin de molécule bien plus compliquée que celle de la diéthylamine et que la différence des points d'ébullition permet facilement d'en séparer.

J'ai pu me procurer un ou deux grammes de la substance alcaline qui prend naissance dans l'action de la diméthyformiamide sur le chlorure d'isoamylmagnésium. C'est un liquide d'odeur d'amine bouillant à 110° sous 15 mm. et dont la composition est représentée par la formule $C^{13}H^{25}N$: Trouvé : C, 77.53; H, 14.78 — calculé pour $C^{13}H^{29}N$: C, 78.39; H, 14.58.

Il donne un picrate très bien cristallisé, fusible à 103°, peu soluble dans l'alcool et dont la composition correspond à celle d'une amine $C^{13}H^{29}N$: Trouvé : C, 53.52 ; H, 7.74 — calculé pour $C^{13}H^{29}N.C^6H^2(OH)(NO^2)^3$: C, 53.37; H, 7.48.

Cette base étant formée avec de la diméthylamine et le chlorure d'amyle ne peut avoir pour constitution que $\begin{matrix} C^5H^{11} \\ | \\ CH\text{-}N\!<\!^{CH^3}_{CH^3} \\ | \\ C^5H^{11} \end{matrix}$; elle constitue donc le diméthylaminodiamylméthane et s'est formée suivant l'équation :

$$H\text{-}CO\text{-}N\!<\!^{CH^3}_{CH^3} + 2C^5H^{11}MgCl = \begin{matrix} C^5H^{11} \\ | \\ H\text{-}C\text{-}N\!<\!^{CH^3}_{CH^3} \\ | \\ C^5H^{11} \end{matrix} + MgO + MgCl^2.$$

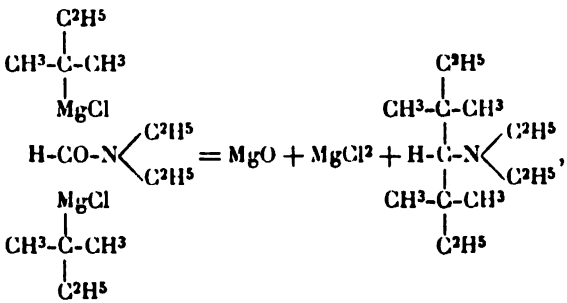
Les éthers halogénés des alcools primaires et secondaires se comportent à peu près de même dans la réaction de Grignard et aussi dans la réaction subséquente avec les formiamides disubstituées. Quant aux éthers des alcools tertiaires, ils agissent d'une manière différente.

M. Grignard avait d'abord cru qu'ils ne réagissaient pas sur le magnésium (Thèse, p. 26) ; j'ai reconnu qu'on peut préparer leur réactif magnésien qui réagit d'une manière normale sur l'acide carbonique (*C. R.*, t. **138**, p. 1108). Quand on le traite par les formiamides disubstituées, il ne se fait qu'une quantité insignifiante d'aldéhyde, tandis que le produit principal de la réaction est formé par une substance basique, qui, comme nous allons le voir, prend

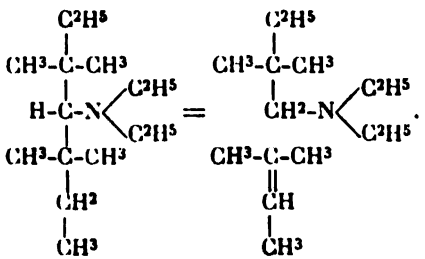
naissance grâce à un processus analogue, mais non point identique à celui que nous avons indiqué plus haut.

Quand on traite le chlorure d'amyle tertiaire, successivement par le magnésium, puis par la diéthylformiamide, on obtient une substance alcaline, bouillant à 165-166° ou à 52° sous 11 mm. dont la composition répond à la formule $C^{10}H^{23}N$: Trouvé : C, 75.99 ; H, 14.65 — calculé pour $C^{10}H^{23}N$: C, 76.43 ; H, 14.65.

Ce corps, contenant les atomes de carbone et d'azote de la diéthylformiamide ne peut contenir qu'un seul groupe amyle tertiaire. Il a dû prendre naissance, suivant un mécanisme identique à celui que nous avons exposé plus haut.



Un produit très arborescent qui se décompose en naissant en amylène et la base $C^{10}H^{23}N$.



Il est facile de constater la présence de l'amylène dans les produits neutres de la réaction. D'ailleurs une décomposition de ce genre a été souvent remarquée dans les synthèses au moyen des dérivés organo-zinciques. Elle permet d'expliquer leur rôle parfois hydrogénant. C'est ainsi que le zinc-méthyle transforme régulièrement le chloral en un alcool secondaire $CCl^3-CH(OH)-CH^3$, tandis que le zinc-éthyle fournit de l'éthylène et de l'alcool trichloréthylique [K. Gargarolli-Thurnlach, *D. ch. G.*, t. **14**, p. 2248 et 2285 ; *Bull.* (2), t. **37**, p. 504]. De même le zinc-éthyle et le zinc-propyle

réagissant sur certaines aldéhydes donnent, au lieu d'un alcool secondaire, un alcool primaire et l'hydrocarbure non saturé provenant de sa décomposition (A. Schscherbatow, *D. ch. G.*, t. 14, p. 1710 ; *Bull.* (2), t. 37, p. 344 ; W. Markownikoff, *D. ch. G.*, t. 16, p. 2284).

Aldéhydes préparées au moyen des formiamides disubstituées. — La première aldéhyde que j'ai ainsi préparée est le valéral, au moyen du chlorure d'isobutyle-magnésium et de la formopipéridide. Le point d'ébullition et son odeur ont suffi à le caractériser.

Le chlorure d'amyle et la diméthylformamide m'ont fourni son homologue supérieur, l'aldéhyde isobutylacétique, bouillant à 122° et identique à celle que nous avons précédemment préparée en commun avec M. Wahl (*Bull.*, t. 29, p. 643). Sa semicarbazone cristallisée en belles lamelles blanches, fond à 126°.

Les deux aldéhydes nonylique et décylique normales ayant été rencontrées dans les essences de roses et de citron, et n'ayant été préparées synthétiquement que par la réaction de l'ami, j'ai trouvé intéressant de les obtenir par la méthode magnésienne.

Je me suis servi comme matières premières de chlorures d'octyle et de nonyle provenant de la réaction de l'acide chlorhydrique fumant à 120° en vase clos sur les alcools correspondants. Ceux-ci avaient été obtenus par l'hydrogénation au moyen de sodium de l'alcool du caprylate de méthyle et du pélargonate d'éthyle.

L'aldéhyde nonylique, faite avec le chlorure d'octyle, est un liquide incolore, d'une odeur très forte, s'oxydant rapidement dans les bouteilles mal bouchées. Elle bout à 81° sous 14 mm.

L'aldéhyde décylique, provenant du chlorure de nonyle, possède des propriétés très voisines de celles de son homologue. Elle bout à 91° sous 11 mm. Trouvé : C, 76.12 ; H, 13.03 — calculé pour $C^{10}H^{20}O$: C, 26.9 ; H. 12.8.

Sa semicarbazone fond à 102°.

Le chlorure de butyle tertiaire ne m'a donné qu'une quantité insignifiante d'aldéhyde pivalique ou triméthylacétique que j'ai transformée en *semi-carbazone*. Cette dernière forme de beaux cristaux incolores, solubles dans l'eau bouillante ; elle fond à 192° en se sublimant déjà. Trouvé : C, 50.34 ; H, 9.78 — calculé pour $C^6H^{13}N^3O$: C, 50.3 ; H, 9.1

De même je n'ai obtenu avec le chlorure d'amyle tertiaire que quelques gouttes d'*aldéhyde éthyldiméthylacétique* dont la *semi-carbazone* fond à 153-155. Trouvé : C. 53.74 ; H, 9.98 — calculé pour $C^7H^{15}N^3O$: C, 53.5 ; H, 9.5.

Le chlorure de cyclohexyle magnésien et la diéthylformamide donnent aussi un assez bon rendement d'aldéhyde hexahydrobenzoïque que j'ai identifiée, au moyen de sa *semicarbazone* fondant à 176°, avec le produit de l'oxydation de l'alcool hexahydrobenzylique, précédemment préparé par moi (*Bull.*, t. **29**, p. 1049).

Les formiamides disubstituées réagissent aussi bien sur les dérivés magnésiens de la série aromatique que sur ceux de la série grasse; le magnésium bromophényle et la méthylformanilide m'ont donné avec un assez bon rendement de l'aldéhyde benzoïque.

De même le chlorure de benzylmagnésium et la diéthyl- ou la diméthylformamide ont fourni l'aldéhyde phénylacétique, très facile à caractériser par son point d'ébullition et par son odeur.

J'ai préparé spécialement l'éther chlorhydrique de l'alcool phényléthylique, au moyen de l'acide chlorhydrique fumant à chaud, et je l'ai soumis au même cycle de réactions.

$$C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}MgCl + HCONH\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix} = C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}C\begin{matrix}O\text{-}MgCl\\H\\N\end{matrix}\begin{matrix}\\\\C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}$$

$$C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH\begin{matrix}O\text{-}MgCl\\\\N\end{matrix}\begin{matrix}\\\\C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix} + H^2O$$

$$= Mg(OH)Cl + NH(C^2H^5)^2 + C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CHO.$$

L'aldéhyde hydrocinnamique, obtenue par simple rectification, bouillant à 100-105° sous 12 mm., contenait une forte proportion de l'éther chlorhydrique matière première de sa préparation. Je l'ai caractérisée en en faisant la *semicarbazone*, qui est en beaux cristaux incolores fondant à 127°. Trouvé : C, 62.57 ; H, 7.11 — calculé pour $C^{10}H^{13}N^3O$: C, 62.8 ; H, 6.8.

Son odeur est voisine de celle de l'aldéhyde cinnamique.

N° 257. — Aldéhydes et acétals acétyléniques. Nouveaux modes de préparation ; par MM. Ch. MOUREU et R. DELANGE.

L'aldéhyde acétylénique le plus simple, ou aldéhyde propiolique H-C≡C-CHO, a été préparé il y a quelques années, par M. L. Claisen (1). Cet auteur, partant de l'acroléine CH^2=CH-CHO, a fait l'acétal CH^2 CH-CH(O$C^2H^5)^2$, et a bromé ensuite cet acetal; le dibromure obtenu CH^2Br-CHBr-CH(O$C^2H^5)^2$, traité par la potasse alcoolique, donne l'acétal acétylénique CH≡C-CH(O$C^2H^5)^2$; celui-ci

(1) *D. ch. G.*, t. **31**, p. 1021.

fournit enfin, par hydrolyse, l'aldéhyde acétylénique $CH\equiv C\text{-}CHO$. La même marche, appliquée à l'aldéhyde cinnamique

$$C^6H^5\text{-}CH=CH\text{-}CHO,$$

a permis à M. Claisen de préparer également l'aldéhyde phénylpropiolique $C^6H^5\text{-}C\equiv C\text{-}CHO$.

Cette méthode, un peu longue, mais simple et régulière, exige, comme on voit, l'obtention préalable de l'aldéhyde éthylénique $R\text{-}CH=CH\text{-}CHO$. Malheureusement, en dehors de l'acroléine et de l'aldéhyde cinnamique, auxquels on peut à la rigueur ajouter l'aldéhyde crotonique, les aldéhydes éthyléniques sont rarissimes, et, en tout cas, difficiles à préparer.

Nous avons, de notre côté (1), fait connaître dernièrement un procédé de synthèse des mêmes aldéhydes acétyléniques $R\text{-}C\equiv C\text{-}CHO$ basée sur une réaction entièrement différente. Elle consiste à traiter les carbures acétyléniques $R\text{-}C\equiv CNa$, en suspension dans l'éther absolu, par les éthers formiques, et à décomposer par l'eau le produit de condensation ainsi formé. Si nous considérons, par exemple, le cas du phénylacétylène traité par le formiate d'éthyle, la réaction, ainsi que nous l'avons clairement établi, est représentée par les deux équations suivantes, marquant deux phases bien distinctes :

a) $H\text{-}C(=O)\text{-}OC^2H^5 + NaC\equiv C\text{-}C^6H^5 = H\text{-}C(C\equiv C\text{-}C^6H^5)(ONa)(OC^2H^5)$.

Formiate d'éthyle. — Phénylacétylure de Na. — Dérivé complexe soluble dans l'éther.

b) $H\text{-}C(C\equiv C\text{-}C^6H^5)(ONa)(OC^2H^5) + H^2O = NaOH + C^2H^5OH + H\text{-}C(=O)\text{-}C\equiv C\text{-}C^6H^5$.

Dérivé complexe. — Aldéhyde phénylpropiolique.

On voit que la méthode revient, en somme à l'élimination d'une molécule d'alcool entre l'hydrocarbure et l'éther formique :

$$H\text{-}C(=O)\text{-}OC^2H^5 + H\text{-}C\equiv C\text{-}C^6H^5 = C^2H^5OH + H\text{-}C(=O)\text{-}C\equiv C\text{-}C^6H^5.$$

Formiate d'éthyle. — Phénylacétylène. — Aldéhyde phénylpropiolique.

Intéressante au point de vue théorique, la méthode, telle qu'elle est, donne, dans la pratique, d'assez faibles rendements, ne dépassant jamais 20 0/0 du poids du carbure mis en œuvre.

(1) *Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. 27, p. 374.

MM. Charon et Dugoujon (1) ayant eu besoin de préparer une certaine quantité d'aldéhyde phénylpropiolique, ont adopté notre procédé, en y apportant un perfectionnement important. Ils ajoutent de l'acide acétique au mélange brut résultant de l'action du carbure sodé sur l'éther formique, et font ensuite le traitement par l'eau, à la manière ordinaire. La mise en liberté d'alcali caustique est ainsi évitée, et le rendement s'améliore notablement.

Mais ce cas particulier, où le carbure employé est le phénylacétylène, paraît être le plus favorable, et nous avons observé que la proportion d'aldéhyde qui se forme était très sensiblement abaissée avec les hydrocarbures de la série grasse.

Voici le détail de quelques expériences :

Aldéhyde phénylpropiolique $C^6H^5\text{-}C{\equiv}C\text{-}CHO$. — L'opération doit être faite dans un ballon soigneusement desséché, qu'on munit d'un bon réfrigérant à reflux. A 4gr,6 de sodium en poudre, bien exempt de soude, au sein de 80 gr. d'éther rigoureusement sec, on ajoute peu à peu 22 gr. (Théorie 20gr,4 de phénylacétylène.) Le carbure s'attaque aussitôt, et l'éther commence à bouillir rapidement; dès que l'ébullition se ralentit, on chauffe au bain-marie pendant un quart d'heure. On refroidit ensuite, au moyen d'un mélange réfrigérant, entre 0° et — 5°, la bouillie de carbure sodé ainsi produite, et on l'ajoute très lentement, en agitant, à 22 gr. (Théorie 14gr,8) de formiate d'éthyle également refroidi au préalable. L'action est vive, et il est nécessaire de refroidir énergiquement. Le carbure sodé se dissout rapidement au fur et à mesure de son introduction. Finalement, on obtient une liqueur sensiblement limpide, au fond de laquelle s'aperçoivent quelques grains brillants de sodium ayant échappé à l'attaque du carbure. On décante la liqueur dans un ballon bien sec entouré d'eau glacée, où on laisse spontanément sa température monter, en une 1/2 heure environ, jusque vers + 10°. On refroidit de nouveau jusque vers — 5°, on ajoute par petites fractions et en agitant sans cesse 14 gr. (Théorie 12 gr.) d'acide acétique cristallisable et également refroidi, qui produit un précipité gélatineux d'acétate de soude. La bouillie obtenue, de couleur jaune claire, est versée finalement dans 150 cc. d'eau glacée, et on agite le tout pendant quelques instants. La couche éthérée, après avoir été décantée, est lavée d'abord au bicarbonate de potasse, qui élimine un peu d'acide acétique resté intact, puis à l'eau pure, et séchée sur le

(1) *Comptes rendus*, 1901.

sulfate de soude anhydre. On évapore enfin l'éther et on rectifie le résidu par distillation dans le vide.

A la première distillation, on recueille ainsi, au voisinage de 80° sous 15-20 mm., 9 gr. de phénylacétylène régénéré, et, à 110-115° sous 15 mm. (point fixe 112-113°), 11gr,4 d'aldéhyde acétylénique.

Nous avons préparé sa combinaison bisulfitique. On mélange 4 gr. d'aldéhyde avec 10 gr. de solution commerciale de bisulfite de soude. On observe aussitôt un fort dégagement de chaleur, et en même temps que des cristaux blancs apparaissent en abondance dans toute la masse. Après 4 jours de contact, on essore ces cristaux, on les lave à l'eau et à l'alcool, et on les purifie par cristallisation dans l'eau bouillante, où ils sont très solubles; par refroidissement il se dépose des lamelles blanches, qui, après dessiccation à 110° (12 heures), répondent, d'après leur teneur en sodium, à la formule $C^6H^5\text{-}C{\equiv}CHO + SO^3NaH$ (subst. 0gr,8029; SO^4Ba : 0gr,2412; Na, 9.73 — calc. 9.83). — Le produit dégage constamment une faible odeur d'aldéhyde phénylpropiolique, indice d'une lente dissociation partielle, qui paraît d'ailleurs s'accentuer par la chaleur. Il est peu soluble, même à chaud, dans l'alcool, d'où il se dépose rapidement en petites lamelles grasses au toucher. Chauffé progressivement, il se décompose sans fondre, en brunissant et en produisant des vapeurs à odeur aromatique et piquante.

Aldéhyde amylpropiolique $C^5H^{11}\text{-}C{\equiv}C\text{-}CHO$. — La préparation est analogue à la précédente. On met en œuvre 4gr,6 de sodium, 28 gr. (Théorie 19gr,2) d'œnanthylidène $C^5H^{11}\text{-}C{\equiv}CH$, et 80 gr. d'éther absolu. L'attaque du sodium par le carbure étant relativement peu énergique, on chauffe à reflux pendant 1 heure, et, après avoir refroidi la bouillie de carbure sodé vers 0°, on la fait agir sur le formiate d'éthyle (22 gr.) suivant le mode opératoire ci-dessus décrit. On ajoute de même ultérieurement, au mélange refroidi, 14 gr. d'acide acétique, avant le traitement final par l'eau.

A la première rectification, on récupère environ 14 gr. de carbure, et on obtient 7 gr. d'aldéhyde acétylénique brut, passant de 82 à 88° sous 18 mm. L'opération laisse 3 gr. d'un résidu brun, foncé, qui se décompose à la distillation.

La combinaison bisulfitique a été préparée en laissant en contact, pendant 48 heures, l'aldéhyde avec 2 fois son volume de bisulfite de soude. Elle forme, après cristallisation dans l'alcool, des agrégats de lamelles nacrées, grasses au toucher, qui, sous le microscope, se présentent en parallélogrammes plus ou moins réguliers.

Le corps, par la dessiccation à 110° (16 heures), est devenu fortement jaune. Un dosage de sodium, effectué sur ce produit, a donné le chiffre 10,90, la teneur étant 10,09 0/0 pour le composé C^5H^{11}-C≡C-CHO + SO^3NaH. Il y avait eu altération partielle pendant la dessiccation à chaud.

Si on dessèche la combinaison essorée d'abord à l'air libre (24 h.), puis dans le vide sulfurique (20 h.) on obtient un résultant analytique plus concordant (Subst. 0,5379; SO^4Na^2 0,1729; Na 10,41 — calc. 10,09 pour C^5H^{11}-C≡C-CHO + SO^3NaH).

Le produit exhale, même à froid, une odeur faible d'aldéhyde acétylénique. Sous l'influence de la chaleur, il se décompose progressivement, sans fondre, en brunissant et en dégageant des vapeurs âcres.

Aldéhyde hexylpropiolique C^6H^{13}-C≡C-CHO. — On a employé 26 gr. (Théorie 22 gr.) de caprylidène C^6H^{13}-C≡CH, 4gr,6 de sodium, 100 gr. d'éther absolu et 20 gr. (Théorie 14gr,8) de formiate d'éthyle. L'opération est pénible et donne, comme on va le voir, de très faibles rendements. L'attaque au carbure par le sodium se fait très lentement, et il est nécessaire de chauffer pendant 2 heures au moins à reflux, sous peine de laisser inattaquée une portion non négligeable de métal. De même, le carbure sodé ne se dissout que fort mal dans le formiate d'éthyle, et, à la fin, il est impossible de décanter exactement la liqueur, pour la séparer du sodium resté intact. L'opération se termine, comme dans les cas précédents, par le traitement à l'acide acétique puis à l'eau.

A la rectification, on récupère environ 18 gr. de carbure, et on recueille 2 à 3 gr. seulement d'aldéhyde acétylénique passant, dans une deuxième distillation, à 90-92° sous 13 mm. Nous n'avions pas encore préparé cet aldéhyde, qui est par conséquent nouveau; sa densité à 0° est 0,909 (subst., 0,2577; H^2O, 0,2430; CO^2, 0,7316; H, 10,48; C, 77,43 — calculé, H, 10,15; C, 78,25).

Le corps se présente sous la forme d'une huile possédant une odeur forte d'aldéhyde de la série grasse, qui est légèrement piquante. Il s'altère rapidement en brunissant à l'air. Il s'unit immédiatement aux bisulfites alcalins, colore en rouge violet le bisulfite de rosaniline, et réduit le nitrate d'argent ammoniacal.

Condensation des carbures acétyléniques avec l'éther orthoformique. Synthèse d'acétals d'aldéhydes acétyléniques.

M. Iotsitch (1) a proposé de substituer aux carbures sodés, dans

(1) *Journ. Soc. phys. chim. R.*, 1904.

notre méthode de synthèse des aldéhydes acétyléniques, les carbures halogéno-acétyléno-magnésiens R-C≡CMgX, qu'il a découverts récemment en faisant réagir les dérivés magnésiens ordinaires (non acétyléniques) de M. Grignard sur les carbures acétyléniques R-C≡CH. Le savant auteur russe est sobre de détails d'expérience dans sa très courte Note, et nous avons dû chercher nous-mêmes les conditions favorables. Disons de suite que nos essais ont été jusqu'ici peu encourageants; nous les avons momentanément abandonnés. — Dans un ordre d'idée similaire, nous devons mentionner néanmoins qu'en faisant réagir, à la température de —50°, le formiate d'éthyle sur des carbures halogéno-organo-magnésiens ordinaires (non acétyléniques) RMgX, MM. L. Gattermann et F. Maffezzoli ont pu obtenir des aldéhydes R-CHO en quantités notables (1).

M. Bodroux (2) d'une part, et M. Tschitschibabin (3), de l'autre, viennent de montrer, presque simultanément, que l'éther orthoformique $HC(OC^2H^5)^3$ agissait sur les carbures halogéno-organo-magnésiens ordinaires (non acétyléniques) R-MgX en donnant des acétals. Ici, comme avec le formiate d'éthyle, c'est encore, en définitive, une molécule d'alcool qui s'élimine entre l'éther et le carbure, et la réaction est analogue, au fond, à la précédente :

$$\underset{\text{Hydrocarbure.}}{R\text{-}H} + \underset{\text{Ether orthoformique.}}{OC^2H^5\text{-}CH(OC^2H^5)^2} = \underset{\text{Alcool.}}{C^2H^5OH} + \underset{\text{Acétal d'aldéhyde.}}{R\text{-}CH(OC^2H^5)^2}.$$

Nous avons reconnu que cette réaction s'appliquait de la façon la plus heureuse à la préparation d'acétals d'aldéhydes acétyléniques $R\text{-}C{\equiv}C\text{-}CH(OC^2H^5)^2$. Voici brièvement exposé, notre mode opératoire général :

On chauffe à reflux, en solution éthérée, un mélange de bromure d'éthylmagnésium ou d'iodure de méthylmagnésium (1 mol.) avec l'hydrocarbure acétylénique (1 mol.). Après 24 heures d'ébullition, le dégagement gazeux (éthane ou méthane) ayant complètement cessé, on ajoute un léger excès d'éther orthoformique (1 mol. + 1/5 environ), et on chauffe de nouveau à reflux pendant 24 heures. Finalement, on traite le mélange refroidi par l'eau glacée, et on dissout la magnésie, avec précaution, par addition de la quantité exactement nécessaire d'acide acétique; l'acétal passe dans la couche éthérée, d'où, après dessiccation sur le sul-

(1) *D. ch. G.*, t. **36**, p. 4512.
(2) *Comptes rendus*, 1904.
(3) *D. ch. G.*, t. **37**, p. 186-188.

tate de soude anhydre, on le retire par distillation. Les rendements moyens sont voisins de 75 0/0.

Acétal amylpropiolique C^5H^{11}-C≡C-CH$(OC^2H^5)^2$. — A une solulion d'iodure de méthylmagnésium CH^3MgI préparée avec 2gr,4 de magnésium, 18 gr. d'iodure de méthyle, et 50 cc. d'éther anhydre, on ajoute 13 gr. (théorique 9gr,6) d'œnanthylidène C^5H^{11}-C≡CH, et on porte le mélange à l'ébullition, dans un appareil disposé à reflux. Le dégagement de méthane est lent; après 24 heures, il a complètement cessé. On introduit alors dans le mélange 18 gr. d'éther orthoformique (théorique 14gr,8) et on chauffe de nouveau à reflux pendant 24 heures. Le contenu final du ballon, coloré en jaune brun, comprend deux couches, dont l'inférieure est très visqueuse. On traite le tout, après refroidissement complet, par un excès d'eau glacée; on ajoute peu à peu, avec précaution et en agitant sans cesse, 6 gr. d'acide acétique, destiné à dissoudre la magnésie mise en liberté; on décante la couche éthérée, on la lave successivement au bi-carbonate de potasse et à l'eau pure, on la dessèche sur du sulfate de soude anhydre, on évapore l'éther au bain-marie, et on soumet le résidu à la rectification.

On récupère ainsi une certaine quantité d'hydrocarbure et on recueille, à 118-125° sous 20 mm., 13 gr. d'acétal sensiblement pur, lequel, dans une deuxième distillation, passe tout entier à 110° sous 11 mm.

La densité D_0^{15} de ce composé est 0.881. Il a pour indice de réfraction, à 15°,1,438. C'est une huile incolore, à odeur faiblement aromatique (Subst., 0gr, 2456; H^2O, 0gr,2480; CO^2, 0gr65,10; H, 11.22; C, 72.30. — calc.: H, 11.11; C, 72.72).

Acétal hexylpropiolique $C^6H^{13}C$≡C-CH$(OC^2H^5)^2$. — On met en œuvre 2gr,4 de magnésium, 14 gr. de bromure d'éthyle, 50 gr. d'éther anhydre, 12gr. (Théorie 11 gr.) de caprylidène $C^6H^{13}C$≡CH(1) et 18 gr. (Théorie 14gr,8) d'éther orthoformique. L'opération est calquée sur la précédente; on emploie pareillement, après le traitement par l'eau, 6 gr. d'acide acétique. On obtient 12 gr. d'acétal passant, à la deuxième distillation, à 127° sous 12 mm.

C'est une huile incolore, légèrement aromatique; $D_0^{12} = 0{,}879$; son indice de réfraction à 12° est 1,441 (Subst., 0gr2576; H^2O, 0gr2673; CO^2, 0gr6943; H, 11,54; C, 73.51 — calc. : H, 11.32; C, 73.58).

(1) Le carbure employé était sensiblement pur. Il provenait de la décomposition par l'eau de son dérivé sodé.

Acétal phénylpropiolique C^6H^5-C≡C-CH(OC^2H^5).— On emploie 2gr 4 de magnésium, 18 gr. d'iodure de méthyle, 50 cc. d'éther absolu, 12 gr. de phénylacétylène (Théorie 10gr,2), et 18 gr. d'éther de Kay, en opérant comme précédemment. On ajoute de même, après le traitement par l'eau, 6 gr. d'acide acétique.

On obtient 14 gr. d'acétal passant, à la première distillation, à 152-154° sous 18 mm,, et, à la seconde, à 144-145° sous 14 mm.

Ce composé avait déjà été préparé par M. L. Claisen avec de bons rendements en partant de l'aldéhyde cinnamique (1). Nous avons trouvé pour sa densité $D_0^{14} = 0,995$. Son indice de réfraction à 14° est 1,521.

Hydrolyse des acétals acétyléniques. Préparation des aldéhydes. — Les acétals acétyléniques R-C≡C-CH(OC^2H^5)^2 peuvent être hydrolysés par les acides étendus, avec formation des aldéhydes correspondants R-C≡C-CHO. Les rendements moyens sont de 70 0/0. Si on se rappelle que les acétals ont eux-mêmes été obtenus avec des rendements voisins de 75 0/0, on voit que l'on se trouve en possession d'une méthode relativement avantageuse de préparation des aldéhydes acétyléniques.

Nous préférons toutefois, pour préparer l'aldéhyde phénylpropiolique, la réaction du formiate d'éthyle sur le carbure sodé, avec traitement ultérieur à l'acide acétique. Elle est plus simple, plus rapide et plus économique.

Aldéhyde amylpropiolique C^5H^{11}C≡C-CHO. — On chauffe pendant 5 heures, au bain-marie bouillant, 15 gr. d'acétal correspondant avec 100 gr. d'eau et 2 gr. d'acide sulfurique. Le mélange se colore en jaune brun plus ou moins foncé. Après refroidissement, on agite le tout à l'éther, on lave la solution éthérée au bicarbonate de potasse, on la sèche sur le sulfate de soude anhydre, on évapore l'éther, et on distille le résidu dans le vide. On obtient 6gr,5 d'aldéhyde brut, passant, à la première distillation, à 78-84° sous 15 mm.

Aldéhyde hexylpropiolique C^6H^{13}-C≡C-CHO. — L'hydrolyse de l'acétal hexylpropiolique est plus difficile que celle du précédent. Nous avons été obligés, pour la réaliser complètement, de mettre en œuvre de l'acide sulfurique plus concentré, et de chauffer le mélange à reflux au bain d'huile. Pour 11 gr. d'acétal, on a employé 100 gr. d'eau et 4 gr. d'acide sulfurique ; la chauffe

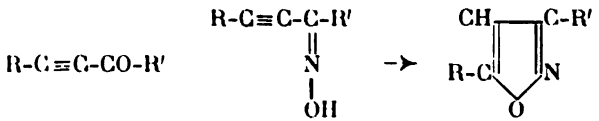
(1) *D. ch. G.*, t. 31, p. 1015-1021.

a duré 4 heures. On a obtenu 4gr,50 d'aldéhyde, passant à la première distillation, à 90-95° sous 14 mm (presque tout à 90-92°).

Aldéhyde phénylpropiolique C^6H^5-C≡C-CHO. — 15gr,5 d'acétal, chauffés pendant 3 heures à reflux, au bain d'huile, avec 100 gr. d'eau et 2 gr. d'acide sulfurique, ont donné 7gr,5 d'aldéhyde distillant à 115-117° sous 17 mm.

N° 258. — Aldéhydes acétyléniques. Action de l'hydroxylamine; isoxazols; par MM. Ch. MOUREU et R. DELANGE.

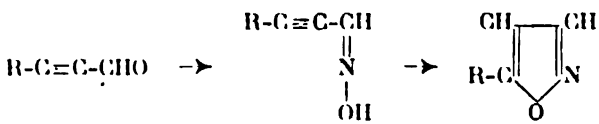
Il résulte des recherches de MM. Ch. Moureu et M. Brachin (1) que les acétones acétyléniques fournissent directement, sous l'influence de l'hydroxylamine, des isoxazols, par isomérisation immédiate des oximes initialement formées :



Acétone acétylénique. Oxime acétylénique. Isoxazol.

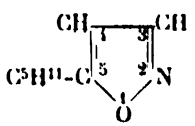
Nous avons soumis à l'action du même réactif nos aldéhydes acétyléniques. Les résultats ont été semblables, et nous avons également obtenu des isoxazols avec d'excellents rendements. La nature cyclique de ces composés a été établie par leur résistance à l'action de l'acide chlorhydrique qui, comme on sait, dédouble au contraire facilement les oximes en régénérant l'hydroxylamine.

Les schémas suivants rendent compte de leur formation :



Aldéhyde acétylénique. Oxime acétylénique. Isoxazol.

5-*Amylisoxazol*

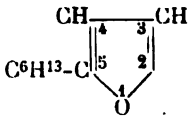


(1) *Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. 31, p. 343.

Ce produit s'obtient en partant de l'aldéhyde amylpropiolique C^5H^{11}-C≡C-CHO. On chauffe à reflux, pendant 5 heures, 6 gr d'aldéhyde avec 40 cc. d'alcool à 60°, 5 gr. de chlorhydrate d'hydroxylamine, et 8 gr. d'acétate de soude fondu. Après refroidissement, on étend d'eau le contenu du ballon, on agite le tout avec de l'éther, on lave la solution éthérée à l'eau jusqu'à réaction neutre, on la sèche sur le sulfate de soude anhydre, et on distille. On recueille 5 gr. de produit passant, à la deuxième distillation, à 87°-87°,5 sous 14 mm.

C'est une huile incolore, à odeur aromatique forte, surtout à chaud; $D_0^0 = 0{,}954$ (Subst. 0,1880; H^2O, 0,1640; CO^2, 0,4731. H, 9.69; C, 68.63 — Calc. H, 9.35; C, 69.06).

5-Hexylisoxazol

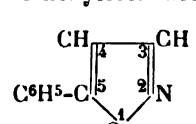


Le point de départ est ici l'aldéhyde hexyl-propiolique C^6H^{13}-C≡C-CHO. On opère comme dans le cas précédent.

On a mis en œuvre 5gr,5 d'aldéhyde, 40 cc d'alcool à 60°, 5 gr. de chlorhydrate d'hydroxylamine, et 8 gr. d'acétate de soude. On isole à 102-105° sous 17 mm. 5 gr. d'une huile incolore, qui passe tout entière, dans une deuxième distillation, à 103-104° sous 15 mm.

Le produit possède, comme le précédent, une odeur aromatique, qui s'exalte notablement par la chaleur; $D_0^0 = 0{,}943$ (Subst. 0,2182; H^2O, 0,2030; CO^2, 0,5640; H, 10.33; C, 70.49 — Calc. : H, 9.81; C, 70.58). (Subst., 0,1975; azote humide, 16,8; t. 18°; H, 760 mm., N, 9.78 — Calc. : 9.15).

5-Phénylisoxazol



On met en œuvre, à chaud, 7 gr. d'aldéhyde phénylpropiolique C^6H^5-C≡C-CHO, 40 cc. d'alcool à 60°, 5gr,50 de chlorhydrate d'hydroxylamine, et 8 gr. d'acétate de soude fondu. Le contenu du ballon, et principalement l'huile surnageante, se colore rapi-

dement en rouge fuchsine. Après avoir étendu d'eau, on agite à l'éther, et on termine comme précédemment. On recueille 6 gr. de produit passant à 131° sous 17 mm. et à 254-256° (corr.) sous la pression normale.

C'est une huile sensiblement incolore quand elle vient d'être distillée, mais qui peu à peu prend à l'air une couleur rouge grenadine. Elle cristallise lentement à la température du laboratoire, en longues et belles aiguilles, qui fondent à 18-22°.

M. L. Claisen (1) a pu isoler l'oxime phénylpropiolique, et a constaté que, sous l'action d'une goutte d'alcali, elle se transformait instantanément en phénylisoxazol. L'aldéhyde propiolique $HC\equiv C\text{-}CHO$, au contraire, lui a fourni directement l'isoxazol simple C^3H^3NO.

N° 259. — Aldéhydes acétyléniques. Action de la semi-carbazide ; par MM. CH. MOUREU et R. DELANGE.

Nous avons montré dernièrement que le benzoyloenanthylidène $C^5H^{11}\text{-}C\equiv C\text{-}CO\text{-}C^6H^5$, traité à chaud par le chlorhydrate de semi-carbazide et l'acétate de soude, en solution hydroalcoolique, fournit, à côté d'une certaine dose d'hydrazodicarbonamide $H^2NCO\text{-}NH\text{-}NH\text{-}CONH^2$, un composé cyclique, le 3-phényl-5-amylpyrazol $C^3H^2(C^5H^{11})(C^6H^5)N^2$, ce dernier corps étant le même que celui qui prend naissance quand on remplace dans l'opération la semi-carbazide par l'hydrazine. MM. Ch. Moureu et M. Brachin (3) ont établi, depuis lors, que l'action de l'hydrazine sur les acétones acétyléniques conduisait constamment à des pyrazols.

Tout récemment, M. L. Claisen, par une réaction analogue, a transformé l'aldéhyde propiolique $HC\equiv C\text{-}CHO$ en pyrazol simple $C^3H^4N^2$.

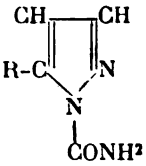
Nous avons, de notre côté, vainement essayé d'obtenir l'amylpyrazol en faisant réagir sur l'aldéhyde amylpropiolique le sulfate d'hydrazine en présence d'acétate de soude. $3^{gr},5$ d'aldéhyde nous ont ainsi fourni $2^{gr},7$ d'un mélange huileux, bouillant de 120 à 140° sous 10 mm., et d'où il nous a été impossible d'isoler aucun produit pur.

Par contre, l'action de la semi-carbazide sur nos aldéhydes acétyléniques nous a fourni des produits définis. Ces composés

(1) *D. ch. G.*, 1904.
(2) *Ann. Chim. Phys.*, février 1902.
(3) *Bull. Soc. chim.*, 3e série, 1904, t. 31, p. 170.

possèdent la composition des semi-carbazones correspondantes $R\text{-}C{\equiv}C\text{-}CH{=}N\text{-}NH\text{-}CONH^2$.

Mais, comme ils ne régénèrent ni semi-carbazide, ni hydrazine quand on les chauffe au bain-marie avec de l'acide chlorhydrique (1 p. d'acide concentré, 2 à 6 p. d'eau), il est difficile de les considérer comme des semi-carbazones, et il est vraisemblable que leur structure est cyclique. Dans cette hypothèse, ils seraient représentés par la formule de constitution générale suivante :



Action de la semi-carbazide sur l'aldéhyde amylpropiolique $C^5H^{11}\text{-}C{\equiv}C\text{-}CHO$. — On met en présence 3 gr. d'aldéhyde, 15 cc. d'alcool à 60°, 4 gr. de chlorhydrate de semi-carbazide et 4 gr. d'acétate de soude fondu. La liqueur, claire au début, laisse déposer lentement des cristaux blancs. Au bout de 48 heures, on essore le dépôt cristallin, on le lave avec un peu d'eau, et on le fait recristalliser dans 20 cc. d'alcool à 60°. On obtient ainsi 3 gr. de produit pur. Ce sont, examinés au microscope, de grosses tables assez irrégulières. Le point de fusion, au bloc Maquenne est situé à 9[illegible]. Chauffé progressivement en tube capillaire, au bain d'acide sulfurique, le produit se ramollit bien avant cette température, indice visible d'altération (Subst., 0,2020; H^2O, 0,1452; CO^2, 0,4159; H, 7.99; C, 60.20 — calc. H, 8.28; C, 59.66) (Subst., 0,1389; Azote humide 27cc,5; t. 15°; H, 764 mm.; N, 23,19 — calc. N, 23.20).

Action de la semi-carbazide sur l'aldéhyde hexylpropiolique $C^6H^{13}\text{-}C{\equiv}C\text{-}CHO$. — Pour 1gr,50 d'aldéhyde, on a employé 8 cc. d'alcool à 60°, 2 gr. de chlorhydrate de semi-carbazide et 2 gr. d'acétate de soude. Le produit qui se dépose, recueilli après 48 heures, est essoré, lavé à l'eau, et purifié par cristallisation dans 6 cc. d'alcool à 60°. Ce sont des tablettes microscopiques, qui fondent, au bloc Maquenne, à 78-79°. Chauffé en tube capillaire au bain d'acide sulfurique, le produit se comporte comme le précédent (Subst., 0,3026; H^2O, 0,2210; CO^2, 0,6801; H, 8.11; C, 61.29 — calc., H, 8.71; C, 61.53) (Subst., 0,1672; Azote humide 30cc,4; H, 762 mm.; t. 13°; N, 21.45 — calc. N, 21.52).

Action de la semi-carbazide sur l'aldéhyde phénylpropiolique $C^6H^5\text{-}C{\equiv}C\text{-}CHO$. — 3gr,50 d'aldéhyde on été mis en présence de

4 gr. de chlorhydrate de semi-carbazide, 6 gr. d'acétate de soude, et 40 cc. d'alcool à 75 0/0 ; on recueille les cristaux qui se déposent après 48 heures, on les lave à l'eau, et on les fait recristalliser dans 15 cc. d'alcool à 95°. Ce sont de petits bâtonnets légers, qui fondent au bloc à 137-138°. Chauffé lentement en tube capillaire au bain d'acide sulfurique, le produit s'altère visiblement dès la température de 125° (Subst., 0,2262 ; H^2O, 0,1006 ; CO^2, 0,5251 ; H, 4,94 ; C, 63.31 — calc., H, 4.81 ; C, 64.17) (Subst., 0,1646 ; Azote humide, 31cc,1 ; t. 12° ; H, 756 mm. ; N, 22.22 — calc., N, 22.46).

N° 260. — Tétrahydrure et octohydrure d'anthracène ; par M. Marcel GODCHOT

Parmi les hydrures d'anthracène que l'on a décrits jusqu'ici, le dihydrure (1), un hexahydrure (1), un décahydrure (2), et le perhydrure (2), le premier seul a pu être étudié d'une manière tant soit peu approfondie. Sauf le dihydrure, ils ont été préparés en hydrogénant l'anthracène, au moyen de l'acide iodhydrique et du phosphore, par un procédé très général, mais d'application laborieuse. La méthode féconde d'hydrogénation de MM. Sabatier et Senderens (3) m'a permis d'obtenir, en quantité notable, différents hydrures d'anthracène et d'en préparer de nombreux dérivés. D'une façon générale, ces composés diffèrent des composés anthracéniques correspondants ; les différences de propriétés physiques sont particulièrement accentuées.

Le mode d'obtention de ces hydrures consiste à entraîner la vapeur d'anthracène par un courant d'hydrogène sur le nickel réduit de son oxyde à basse température. La quantité d'hydrogène fixée dépend des proportions de l'anthracène et de l'hydrogène, ainsi que de la température. Dans les composés d'hydrogénation formés, j'ai pu isoler, tout d'abord, deux nouveaux hydrures, un tétrahydrure et un octohydrure.

Le tétrahydrure d'anthracène, $C^{14}H^{14}$, s'obtient surtout en opérant au voisinage de 250°. Dans ces conditions, le gaz passant bulle à bulle, le tétrahydrure domine de beaucoup dans le produit. Des cristallisations répétées dans l'alcool le fournissent à l'état de pureté. L'analyse de ce composé m'a donné les résultats suivants : 0gr,3149 de substance ont donné : 0gr,2220 d'H^2O et 1gr,0445 de

(1) Graebe et Liebermann, *Lieb. Ann. Ch.*, sup, 7, 1870, p. 265 et 272.
(2) Lucas, *D. ch. G.*, 1889, t. 21, p. 2510.
(3) Sabatier et Senderens, *Comptes rendus*, t. 130 et t. 131.

Co^2 — d'où en centièmes, calculé pour la formule $C^{14}H^{14}$: H, 7.69 C, 92.31 — trouvé : H, 7.83 ; C, 92.01.

Cet hydrure cristallise sous forme de tablettes incolores, fondant à 89°, sublimables à une température un peu plus élevée. Il distille à la pression ordinaire sans décomposition entre 309-311° (non corrig.). Il est insoluble dans l'eau, peu soluble à chaud dans l'alcool et l'acide acétique ; son meilleur dissolvant est le benzène bouillante ; les dissolutions présentent une superbe fluorescence bleue. La vapeur d'eau l'entraîne difficilement. Il donne une coloration rouge avec l'acide picrique. Il perd aisément 4 H dans diverses réactions, où il donne des dérivés anthracéniques : par exemple, l'oxydation par l'acide chromique en liqueur acétique le transforme en anthraquinone, c'est-à-dire dans le produit d'oxydation de l'anthracène ; de même sous l'action du chlore ou du brome, il perd HCl ou HBr et donne le dichloranthracène γ ou le dibromanthracène γ que fournit l'anthracène dans les mêmes circonstances. Il se conduit ainsi comme le dihydrure d'anthracène.

L'octohydrure d'anthracène, $C^{14}H^{18}$, est plus intéressant ; plus stable que le précédent, il donne de nombreux dérivés hydroanthracéniques. Ce nouvel hydrure se prépare comme le tétrahydrure, mais en opérant à 200° ; avec un courant gazeux lent, on n'obtient ainsi que ce seul hydrure. On le prépare encore en hydrogénant l'anthraquinone à 250° ou le tétrahydrure à 19°. Après purification par des cristallisations dans l'alcool, il m'a donné à l'analyse les nombres suivants : (I) 0^{gr},2543 de substance ont donné : 0^{gr},2235 d'H^2O et 0^{gr},8379 de CO^2 ; (II) 0^{gr},2686 de substance ont donné : 0^{gr},2351 d'H^2O et 0^{gr},8865 de CO^2 — d'où en centièmes, calculé pour la formule $C^{14}H^{18}$: H, 9.68 ; C, 90.32 — trouvé : (I) H, 9.76 ; C, 89.89 ; (II) H, 9.72 ; C. 90.00.

L'octohydrure d'anthracène cristallise en petites tablettes incolores et transparentes, fusibles à 71°, sublimables au-dessus de leur point de fusion. Il distille sans décomposition, sous la pression ordinaire, entre 292-295° (non corr.). L'eau ne le dissout pas ; ses meilleurs dissolvants, à chaud, sont l'alcool, l'acide acétique, la benzine et ses homologues. Abandonné à l'air, il se colore légèrement en rose. Les cristaux ne sont pas fluorescents, mais les solutions présentent une fluorescence verte caractéristique.

La vapeur d'eau l'entraîne difficilement. Il se combine à l'acide picrique pour donner un picrate, cristallisé en petites aiguilles, jaune orangé, fondant vers 80°, avec décomposition ; cette combinaison picrique répond à une formule assez particulière : $2C^{14}H^{18}.C^6H^2(OH)(NO^2)^3$. (I) 0^{gr},1612 de substance ont donné :

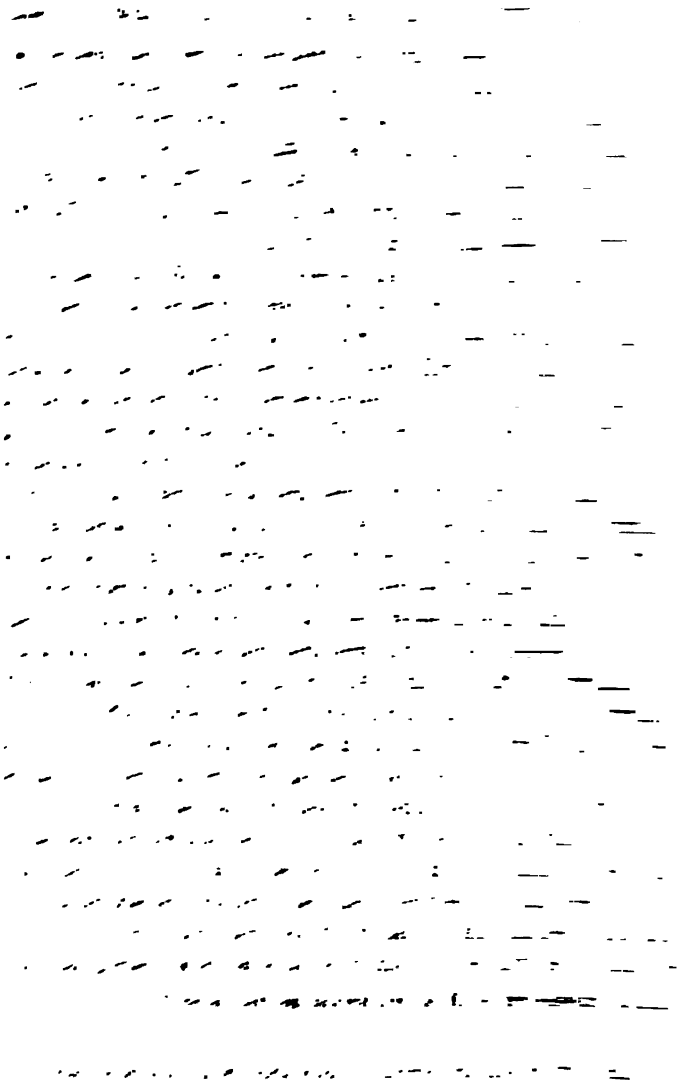
10 cc. d'azote mesurés à 20°,5 sous 743 mm.; (II) 0^{gr},1622 de substance ont donné : 10 cc. d'azote mesurés à 20° sous 740 mm. — d'ou, en centièmes, calc. pour la formule $2C^{14}H^{18}.C^{6}H^{2}(OH)(NO^{2})^{3}$: N, 6.98 — trouvé (I) N, 7.05; (II) N, 6.99.

Le chlore et le brome réagissent facilement sur cet octohydrure, dès la température ordinaire, en donnant des produits de substitution, formés tantôt avec perte partielle d'hydrogène, tantôt sans perte; avec le brome, par exemple, on obtient, dans le premier cas, un hexahydrure d'anthracène dibromé, et, dans le second, un octohydrure dibromé avec un octohydrure monobromé. Ces produits se forment simultanément quand on dissout une molécule de carbure, soit dans le sulfure de carbone, soit dans l'acide acétique, et qu'on ajoute goutte à goutte deux molécules de brome; après élimination du dissolvant, on obtient une masse huileuse qui, lavée à la soude diluée, puis à l'eau, est reprise par l'éther acétique chaud. — Des cristallisations fractionnées permettent d'isoler assez facilement les trois composés bromés précités.

L'octohydrure d'anthracène dibromé, $C^{14}H^{16}Br^{2}$, qui est le moins soluble, domine en quantité. Il m'a donné à l'analyse les résultats suivants : 0^{gr}2345 de substance ont donné : 0^{gr},1029 d'$H^{2}O$ et 0^{gr}4198 de CO^{2}; 0^{gr},2237 de substance ont donné : 0^{gr},2135 d'AgBr — d'ou en centièmes, calculé pour $C^{14}H^{16}Br^{2}$: H, 4.65; C, 48.83; Br, 46.51 — trouvé : H, 4,88; C, 48.75; Br, 46.67. — Ce composé cristallise en grandes aiguilles incolores, fondant sans décomposition à 194° (corr.). Il se dissout facilement à chaud dans l'éther acétique, le benzène, le chloroforme, difficilement dans l'alcool et l'acide acétique. Il ne forme point de combinaison picrique. Très stable, il ne cède pas de brome à la potasse aqueuse ou alcoolique à 250°; la chaux le décompose au rouge.

L'hexahydrure d'anthracène dibromé, $C^{14}H^{14}Br^{2}$, est plus soluble que le précédent; l'analyse de ce produit purifié par cristallisation dans l'éther acétique, m'a fourni les nombres suivants : 0^{gr},2172 de substance ont donné : 0^{gr},0807 d'$H^{2}O$ et 0^{gr},3918 de CO^{2}; 0^{gr},3464 de substance ont donné : 0^{gr},3805 d'AgBr — d'où, en centièmes, calculé pour $C^{14}H^{14}Br^{2}$: H, 4.09; C, 49.12; Br, 46.79 — trouvé : H, 4.12; C, 49.19; Br, 46.74. Il cristallise en très fines aiguilles, légèrement jaunâtres, fondant sans décomposition à 162° (corrig.). Ses solutions présententent une très belle fluorescence bleue, surtout en liqueur acétique. Il ne se combine pas à l'acide picrique et ses réactions sont, en général, analogues à celles de l'octohydrure dibromé.

L'octohydrure d'anthracène monobromé, $C^{14}H^{17}Br$, est liquide



EXTRAITS DES MÉMOIRES FRANÇAIS

Sur les alliages de l'aluminium avec le magnésium et l'antimoine; **Hector PÉCHEUX** (*C. R.*, t. **138**, p. 1606; 20.6.1904). — L'auteur dit que, par fusion au creuset, il est impossible d'obtenir un alliage d'Al et Mg demeurant stable en présence de l'air, au-dessous de la teneur 65 0/0 en aluminium.

Il a obtenu par fusion directe de l'aluminium et de l'antimoine quatre alliages bien définis : $SbAl^{30}$, $d_{23} = 2,736$; $SbAl^{35}$, $d = 2,700$; $SbAl^{38}$, $d = 2,662$; $SbAl^{40}$, $d = 2,598$. Ces alliages sont gris bleuâtre, quelquefois sonores, ont une cassure d'un grain assez gros, se travaillent assez difficilement à la lime, sont peu cassants, se plient assez bien.

Ils sont inaltérables à l'air à la temp. de coulée, ne décomposent pas l'eau distillée à froid; $SbAl^{30}$ décompose assez vivement l'eau à 100°. Ils sont attaqués par les acides et la potasse à froid.

R. MARQUIS.

Sur une combinaison cristallisée d'acétate et de thiosulfate de plomb; **P. LEMOULT** (*C. R.*, t. **139**, p. 422; 16.8.1904). — On prépare ce composé en ajoutant à du thiosulfate de Na ($1^{mol} = 150^{lit}$) chauffé à 80°, une sol. d'acétate de plomb à 50 gr. par litre, puis de l'acide acétique. Il se forme lentement des aiguilles du composé $2S^2O^3Pb,(CH^3.CO^2)^2Pb$. Ce sel double est très peu sol. dans l'eau froide, un peu plus dans l'eau bouillante. R. MARQUIS.

Formation du diméthylisopropylcarbinol dans l'hydruration de l'acétone; **G. DENIGÈS** (*C. R.*, t. **138**, p. 1607; 20.6.1904). — L'auteur a pu former, en hydrogénant l'acétone par une méthode analogue à celle de Friedel et Silva, du diméthylisopropylcarbinol :

$$2\left(\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!\!>\!CO\right) + 4H - \begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!\!>\!CH\text{-}C\!\!<\!\begin{matrix}CH^3\\OH\\CH^3\end{matrix} + H^2O.$$

Le rendement est très faible et ne dépasse pas, en produit brut 3 à 4 0 0 du sodium employé. L'auteur pense que cette formation d'un alcool tertiaire, lors de l'hydrogénation d'une cétone, est générale. R. MARQUIS.

Sur une nouvelle classe d'éthers-oxydes; **Marcel DESCUDÉ** (*C. R.*, t. **138**, p. 1703; 27.6.1904). — L'oxyde de méthyle bichloré symétrique $O<\begin{matrix}CH^2Cl\\CH^2Cl\end{matrix}$ réagit sur l'éthylate de sodium en donnant l'*éther dioxyéthylique-diméthylénique* $C^2H^5\text{-}O\text{-}CH^2\text{-}O\text{-}CH^2\text{-}O\text{-}C^2H^5$, liquide d'une odeur éthérée sol. dans 10 p. H^2O, éb. à 140°, $d_4^{25} = 0{,}90781$. Ce corps est scindé par les acides en aldéhyde formique et alcool, il est inattaqué par les alcalis. L'*éther dioxyméthylique-diméthylénique* bout à 106-108°, $d_{20} = 0{,}959$.

R. MARQUIS.

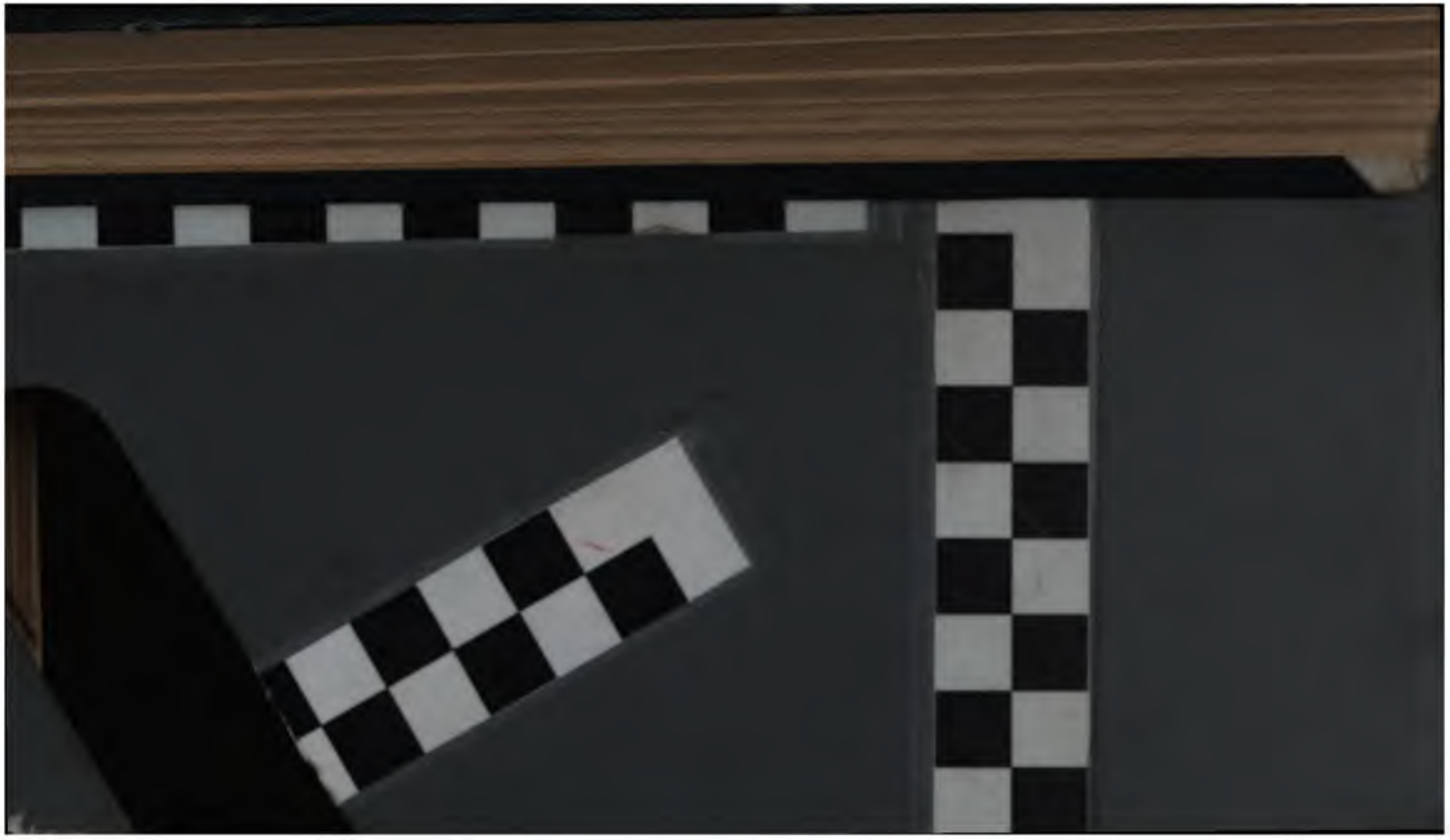
Sur une méthode de dédoublement de l'acide lactique de fermentation en ses composants actifs sur la lumière polarisée; **E. JUNGFLEISCH** (*C. R.*, t. **139**, p. 56; 4.7.1904). — L'auteur a dédoublé l'ac. lactique de fermentation par cristallisation du sel de quinine. Si l'on dissout ce sel à chaud dans son poids d'alcool à 70 0/0 il se dépose par refroidissement des cristaux aiguillés. Si on abandonne ceux-ci au contact de l'eau-mère, il se forme des cristaux octoédriques qui s'accroissent au dépens des aiguilles. Ces cristaux octoédriques sont le lactate-*d* de quinine, le lactate-*l* reste dans les eaux-mères. Le lactate-*d* crist. avec $1H^2O$; il est dimorphe, il se dépose en fines aig. de ses sol. conc. et chaudes; en liqueur tiède ou froide, aqueuse ou alcoolique il donne des octaèdres pseudo-quadratiques ($a : c = 1 : 1.8103$). Ce sel est identique à celui que l'on peut préparer avec l'ac. lactique de l'extrait de viande.

R. MARQUIS.

L'acide lactique droit et l'acide lactique gauche ne se conduisent pas semblablement dans les réactions; **E. JUNGFLEISCH** (*C. R.*, t. **139**, p. 203; 18.7.1904). — L'auteur montre que les acides lactiques *d* et *l* se racémisent tous deux sous l'influence des alcalis (KOH, $Ca(OH)^2$, $Ba(OH)^2$), mais que l'ac. *l* éprouve cette transformation beaucoup plus facilement que le *d* et même dans des conditions où ce dernier est à peu près inaltéré.

R. MARQUIS.

Le Gérant : PIERRE AUGER.

Imp. PAUL DUPONT, 144, rue Montmartre. — Paris, 2e Arrt. — 36.12.1904 (Cl.).

CHEMISTRY